

**Zur Beeinflußung der Ranzigkeit
in Rohwürsten durch Antioxydantien
und zugesetzte Keime**

Walter Kral

1964

Berichtigung

Irrtümlich wurde angegeben, daß "Oxynex 4713" statt Butylhydroxytoluol (BHT) Butylhydroxyanisol (BHA) enthält. Es sind daher folgende Berichtigungen erforderlich:

Butylhydroxytoluol statt Butylhydroxyanisol

1. Seite 27 Zeile 14,
2. Seite 44 Zeile 3.

Butyloxytoluol statt Butyloxyanisol

1. Seite 42 Absatz 4 Zeile 2.

BHT statt BHA

1. Seite 37 Zeichenerklärung Zeile 5,
2. Seite 39 Zeile 2,
3. Seite 39 Zeile 4,
4. Seite 42 Absatz 4 Zeile 7,
5. Seite 44 Zeile 3,
6. Seite 44 Absatz 4 Zeile 1.

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde
der Tierärztlichen Fakultät der Universität München
Vorstand: Prof. Dr. L. KOTTER

ZUR BEEINFLUSSUNG DER RANZIGKEIT
IN ROHWÜRSTEN
DURCH ANTIOXYDANTIEN UND ZUGESETZTE KEIME

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Walter Kral
aus Altwasser

München 1964

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Prof. Dr. L. KOTTER

Referent: Prof. Dr. L. KOTTER

Tag der Promotion: 28. Februar 1964



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A. EINLEITUNG	1
B. LITERATUR	2
I. Ranzigkeit	2
II. Ranzigkeitsnachweis	2
III. Entstehen der Ranzigkeit in Fleischwaren und ihre Beeinflussung unter besonderer Berücksichtigung der Rohwürste	4
1. Ausgangsmaterial (Innere Einflüsse)	4
a) Fettgewebe	4
b) Fleisch	5
c) Kochsalz	7
d) Gewürze	8
e) Mikroorganismen	8
f) Metalle	9
g) Rauch	9
2. Äußere Einflüsse	10
a) Licht	10
b) Temperatur	10
3. Einfluß der Rohwurstreifungsverfahren	10
IV. Hemmung der Ranzigkeit in Fleischwaren unter besonderer Berücksichtigung der Rohwürste	16
1. Einfluß von Mikroorganismen	16
2. Einfluß von Antioxydantien	17
C. EIGENE UNTERSUCHUNGEN	22
I. Vorversuch	22
II. Hauptversuch	27
III. Modellversuch	36

	Seite
D. DISKUSSION	40
E. ZUSAMMENFASSUNG	44
F. LITERATURVERZEICHNIS	45
LEBENS LAUF	58

A. EINLEITUNG

Im Hinblick auf Bevorratungsfragen ist es wünschenswert, Rohwurst von besonders langer Haltbarkeit herstellen zu können. Bisher ist dies mit den bei uns üblichen Verfahren nicht gelungen. Ein wesentlicher Fehler, der im Laufe der Lagerung auftritt, ist die Ranzigkeit.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit es möglich ist, die Ranzigkeit in Rohwürsten, die durch oxydative Zersetzung der Fette entsteht, durch Zusatz von Antioxydantien und eventuell durch Zusatz von Reinkulturen bestimmter Mikroorganismen zu hemmen.

Antioxydantien, die sich zur Stabilisierung von reinen Fetten und Ölen als hochwirksam erwiesen haben, müssen keineswegs auch die Haltbarkeit von Rohwürsten verlängern, in denen das Fett nur eine Komponente eines komplexen, polyphasischen Systems darstellt.

Die Rohwurst ist nicht nur ein Stoffgemenge, in dem die Komponenten weitgehend isoliert voneinander vorliegen, es handelt sich vielmehr um ein System, dessen Konstituenten zueinander in unmittelbarer Wechselwirkung stehen können.

Außer den einzelnen Bestandteilen des Rohwurstgutes, von welchen jeder die Haltbarkeit beeinflussen kann, ist auch den biologischen, chemischen und physikalischen Vorgängen sowie den äußeren Bedingungen während der Reifung und Lagerung im Hinblick auf die Entstehung der Ranzigkeit Aufmerksamkeit zu widmen.

B. L I T E R A T U R

I. Ranzigkeit

Ranzigkeit bei Fleisch und Fleischwaren entsteht nach WATTS (98) durch oxydative Zersetzung der im Fett vorhandenen ungesättigten Fettsäuren. Der erste Schritt dieser Autoxydation führt zur Bildung von Peroxyden, die selbst nicht für den ranzigen Geruch und Geschmack verantwortlich sind. Bei diesem Vorgang wird Sauerstoff an ein, einem ungesättigten Kohlenstoffatom benachbartes Kohlenstoffatom angelagert. Die Peroxyde sind sehr unbeständig und zerfallen mit fortschreitender Oxydation in andere Verbindungen. Hierbei vollziehen sich nach NETSCHAJEW (66) gleichzeitig zwei entgegengesetzte Prozesse: die Anhäufung von Peroxyden unter Einwirkung des Sauerstoffs und ihre Umwandlung in Ketone, Aldehyde und Carbonyle, die den ranzigen Geruch und Geschmack verursachen. Im Anfangsstadium der Fettoxydation ist die Geschwindigkeit des Zerfalls der Peroxyde im Vergleich zu deren Neubildung unbedeutend. Nach WATTS (98) werden Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen bei der Oxydation bevorzugt. So oxydiert die Linolsäure mit einer konjugierten Doppelbindung 12 mal stärker als Ölsäure, die eine einzelne Doppelbindung hat, und Linolensäure mit zwei konjugierten Doppelbindungen 24 mal stärker. Der Oxydationsverlauf aller Fette folgt dabei einem gewissen Schema: Einer Periode der beschränkten Sauerstoffanlagerung (Induktionsphase) folgt eine Phase rascher Oxydation. Die Dauer der Induktionsperiode ist verschieden, je nach der Menge der in den tierischen Fetten vorhandenen natürlichen Antioxydantien.

II. Ranzigkeitsnachweis

Außer der organoleptischen Prüfung, die jedoch stets als subjektiv zu bewerten ist, gibt es eine ganze Reihe von chemischen Nachweisen für die verschiedenen, bei der Ranzigkeit auftretenden Oxydationsprodukte. Alle diese Bestimmungen verlangen eine Trennung des Fettes von den anderen Wurstbestandteilen. Dabei bedient man sich am besten einer Methode, die schnell und bei möglichst niedriger Temperatur durchführbar ist, weil bei Trocknung und Heißeextraktion Oxydation der Fette eintreten kann und damit Peroxydbildung. Andererseits können bereits gebildete Peroxyde während der Extraktion in den heißen Extraktionsmitteln

wieder abgebaut werden (WATT und Mitarbeiter (105)).

WATTS (98) hält die Bestimmung der Peroxydzahl für die am häufigsten angewandte und auch zufriedenstellendste Methode. Auch der Peroxydnachweis kann jedoch als objektives Ranzigkeitskriterium nur mit gewissen Einschränkungen herangezogen werden, wie dies insbesondere von LEA (52, 54) gezeigt wurde. Peroxyde sind nämlich Zwischenprodukte bei der Fettoxydation; eine Relation zur voranschreitenden Ranzigkeit ist nur solange gegeben, als die Menge der im Fett entstehenden Peroxyde die in Aldehyde und Ketone abgebauten übertrifft. Wenn also Peroxyde schneller zerfallen als sie gebildet werden, nimmt die Peroxydzahl mit zunehmender Ranzigkeit ab. Trotz dieser Bedenken meint SEDLACEK (83), daß ein Ansteigen der Peroxydzahl immerhin zeige, daß die Induktionsphase des Fettes sich dem Ende nähert und dieses Fett in Bälde verderben wird. Die Bestimmung der Peroxydzahl ist zumindest insofern von großer Bedeutung, als sie als Indikator für die Lagerfähigkeit von fetthaltigen Nahrungsmitteln dient.

Immerhin haben die Einwände gegen die Peroxydzahl zur Einführung weiterer Kennzahlen beigetragen, die es gestatten, auch andere, bei der Ranzigkeit entstehende Verbindungen zu bestimmen. So können mit dem Thiobarbitursäuretest (TbS) Aldehyde nachgewiesen werden. Dem TbS-Test liegt die Bildung eines roten Farbstoffes zugrunde, der beim Erhitzen aus Thiobarbitursäure und Malondialdehyd, einer bei der Oxydation von mehrfach ungesättigten Fettsäuren entstehenden Verbindung, gebildet wird (SCHMIDT (82)). Auch für diesen Test gilt die Einschränkung, daß er nur als Maß für beginnende Ranzigkeit geeignet ist, da die Werte mit zunehmendem Fettverderb meist wieder absinken. Der TbS-Test ist für die Fettuntersuchung deshalb besonders empfehlenswert, weil seine Ergebnisse mit den organoleptischen Bewertungen der untersuchten Lebensmittel bzw. deren Fettanteil parallel laufen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Fettverderb Malondialdehyd gleichzeitig mit den für ranzigen Geruch und Geschmack hauptsächlich verantwortlichen Verbindungen wie Heptyl- und Nonylaldehyd gebildet werden. Malondialdehyd selbst zeigt keinen ranzigen Geruch.

Auch das Diphenylcarbacid verbindet sich mit den bei der Fettoxydation entstehenden Produkten unter Bildung eines roten Farbstoffes. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Intensität der bei dieser Reaktion auftretenden Rotfärbung und der zunehmenden Fettranzigkeit. Bei Schweinefett verstärkt sich die Färbung auch dann noch, wenn die Peroxydzahl nicht mehr und

die Säurezahl nur noch geringfügig ansteigt. Aus dieser Beobachtung schlossen SEDLÁČEK und RYBIN (84), daß die Diphenylcarbacidprobe zwar kein spezifischer Indikator für den Gehalt an Peroxyden und freien Fettsäuren sei, aber zum Nachweis der Fettranzigkeit, insbesondere in vorgeschrittenen Stadien, dienen könne.

Mit Hilfe der Fellenberg-Probe lassen sich Aldehyde nachweisen. Je nach der Menge der vorhandenen Aldehyde entsteht eine violette bis blaue Färbung. Der Test fällt jedoch auch häufig in solchen Fällen positiv aus, in denen die Sinnesprüfung nicht auf ranziges Fett hinweist (BEYTHIEN und DIEMAIR (8)).

Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt an freien organischen Säuren, der je nach Art des zu untersuchenden Materials auf eine bestimmte Fettsäure berechnet wird. Die tierischen Fette enthalten infolge Hydrolyse um so mehr freie Fettsäuren, je später die Trennung vom Fettgewebe erfolgt ist. Im Fett von gefrorenem und aufgetautem Fleisch entwickeln sich die hydrolytischen Prozesse ziemlich aktiv, wodurch sich die Säurezahl verhältnismäßig rasch erhöht (BÖMER und GROSSFELD (10)).

Die Jodzahl dient zur Ermittlung der Anzahl der in den Fetten vorhandenen Doppelbindungen, die in der Hauptsache von den ungesättigten Fettsäuren geliefert werden. Diese addieren je Doppelbindung zwei Atome Halogen so daß man aus der verbrauchten Jodmenge die Zahl der Doppelbindungen berechnen kann (10).

III. Entstehen der Ranzigkeit in Fleischwaren und ihre Beeinflussung unter besonderer Berücksichtigung der Rohwürste

Bei Untersuchungen über das Entstehen der Ranzigkeit in Rohwürsten sind die verschiedenen Bestandteile, die komplexen Reifungsvorgänge und äußere Einwirkungen zu berücksichtigen, wobei oxydationsfördernde und oxydationshemmende Faktoren klarzustellen sind.

1. Ausgangsmaterial (Innere Einflüsse)

a) Fettgewebe

Fettgewebe (Speck oder Talg) ist ein wesentlicher Bestandteil der Wurst, der Substrat für die Vorgänge ist, die zur Ranzigkeit führen. In der Zusammen-

setzung bestehen nicht nur bei verschiedenen Tierarten Unterschiede, sondern auch innerhalb einer Species, was auch unterschiedliche Anfälligkeit gegenüber der Autoxydation bewirkt.

CHANG und WATTS (17) führen die Tatsache, daß Fette verschiedener Tierarten nach unterschiedlich langer Lagerung ranzig werden, auf die Differenzen im Gehalt an ungesättigten Fettsäuren zurück. Hühnerfett wird sehr schnell ranzig, Schweinefett schneller als Rindertalg und Hammelfett. Der Linolensäureanteil beträgt, bezogen auf den Gesamtgehalt an Triglyceriden bei Rinder- und Hammelfett 1 bis 2 %, bei Schweinefett 7 bis 10 %, bei Hühnerfett sogar 18 bis 31 %. Diese Werte können jedoch innerhalb weiter Grenzen schwanken, da die Beschaffenheit des Fettes auch durch die Futterzusammensetzung beeinflusst werden kann.

LEA (52) stellte fest, daß der Linolsäureanteil im Schweinefett von 2 % bei fettarmer Fütterung auf 32 % bei Sojamehlfütterung anstieg. Die Tatsache, daß bei bestimmten Tierarten auch Fette mit hohem Linol- und Linolensäuregehalt nicht schnell ranzig werden, führen HOVE und HARRIS (38) auf einen hohen Tocopherolgehalt im Futter dieser Tiere zurück. Die tierischen Fette enthalten sehr geringe Mengen an natürlichen Antioxydantien, annähernd 0,0005 bis 0,003 %. Vergleichsweise dazu trifft man in Pflanzenölen zwischen 0,05 und 0,1 % Tocopherol an. Der Versuch lag daher nahe, dem Futter Antioxydantien zuzusetzen. Durch Fütterung von Tocopherol konnte auch eine gewisse erhöhte Stabilität von Fetten erreicht werden, doch ist nach WATTS (98) das Ergebnis ziemlich enttäuschend, da die Methode zu unwirtschaftlich ist; es werden nur sehr geringe Mengen der hohen Tocopheroldosen des Futters im Tierkörper gespeichert.

b) Fleisch

Bei der Herstellung von Rohwurst werden Fett- und Fleischpartikel gründlich vermengt, wobei der Zerkleinerungsgrad beider Bestandteile je nach Sorte verschieden ist. Das Fett wird dabei vom Muskelsaft benetzt, einem wässrigen System, das Acceleratoren und Inhibitoren der Ranzigkeit enthält (98). Schon die Orientierung von ungesättigten Fettsäuren in der Grenzfläche zwischen Wasser- und Fettphase kann das Autoxydationsvermögen weitgehend ändern, auch wenn die wässrige Lösung keine bekannten Pro- oder Antioxydantien enthält. Während die Oxydation der Ölsäure im Grenzflächenfilm verstärkt wird, oxydieren die höher ungesättigten Fettsäuren weniger schnell (98). HAUROWITZ und SCHWERIN (34) beobachteten,

daß die Autoxydation der Linolsäure nur im Grenzflächenfilm zwischen Wasser- und Ölphase, also nur in einer heterogenen Emulsion erfolgt und durch Häm in katalysiert wird. ROBINSON (80) hatte schon 1924 erkannt, daß die Oxydation von Leinsamenöl durch Hämoglobin, Methämoglobin und Häm in katalysiert wird. Anorganisches Eisen zeigte eine verhältnismäßig geringe, Porphyrin keine derartige Wirkung. LEA (51), der als erster feststellte, daß mit einem Extrakt aus Schweinefleisch (aus Muskel- und Fettgewebe) bei Schweinefett Ranzigkeit hervorgerufen werden kann, schrieb diesen Effekt einer Lipoxydase zu. WATTS und PENG (102) führten dies auf die Anwesenheit von Myoglobin und Hämoglobin zurück. Sie stellen fest, daß die Aktivität des Fleischextraktes mit ansteigendem pH-Wert und fallender Kochsalzkonzentration nachläßt. Eine Änderung des pH-Wertes, auch schon innerhalb der Grenzen, wie sie für das Fleisch in Betracht kommen, habe einen merkbaren Einfluß auf die Entwicklung der Ranzigkeit in rohem Fleisch, nicht jedoch in gekochtem. Je weiter das pH unter 6,1 absinke, desto stärker werde die Tendenz der ungesättigten Fettsäuren zur Oxydation. CHANG und WATTS (15) erhitzen Hämoglobinslösungen und Muskelextrakte bis zur Denaturierung von Myoglobin und Hämoglobin und fanden heraus, daß die Fähigkeit verschwunden war, die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren zu beschleunigen. Beim Erhitzen werde jedoch der aktive Katalysator, das Eisenporphyrin nicht zerstört, sondern nur deswegen unwirksam, weil es unlöslich sei, sobald das Globin denaturiert ist. Dabei bleibe auch eine Änderung des pH-Wertes wirkungslos. REISER (78) ist der Ansicht, daß die ranzigmachende Wirkung von wässrigen Fleischextrakten auf ein darin enthaltenes Enzym zurückzuführen sei, da einerseits der Katalysator hitzelabil sei und andererseits auch in hämoglobinfreien Extrakten die Katalyse erfolge. TAPPEL (89) kam zunächst zu dem Ergebnis, daß die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren nur durch Hämoglobin und Myoglobin beeinflußt werde und nicht auch durch eine Lipoxydase. Später (90) räumte er jedoch ein, daß auch noch andere, im Muskelextrakt enthaltene Stoffe wirksam sein könnten, da reine Hämoglobinslösungen die Fettoxydation nicht so stark katalysierten wie Muskelextrakte. Es sei aber nicht so (91), daß die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren als einfache Autoxydation ablaufe, daneben werde auch ein Teil des Hämin oxydiert und Eisen freigesetzt. Auch WATTS (98) erkannte, daß die Fettoxydation im Fleisch von einer Oxydation der Hämverbindungen begleitet wird und daß beide Vorgänge sich gegenseitig beeinflussen können. HAURON-WITZ und Mitarbeiter (35) demonstrierten, daß das Porphyrin während seiner Reaktion mit ungesättigten Fettsäuren zerstört wird. FIMS YOUNATHAN und WATTS

(96) beobachteten, daß Fleischerzeugnisse, in denen die Muskelfarbstoffverbindungen danaturiert sind und dreiwertiges Eisen enthalten, schneller ranzig werden als solche, bei denen die Muskelfarbstoffverbindungen in reduzierter Form vorliegen.

c) Kochsalz

Über den Einfluß, den das Kochsalz auf die Entstehung der Ranzigkeit in Fleischwaren nehmen kann, gehen die Meinungen auseinander. DUBOIS und TRESSLER (24), WIESMAN und ZIEMBA (106) sowie WATTS und PENG (103) beobachteten in einer großen Zahl von Nahrungsmitteln, darunter auch in frischem und gepökeltem Fleisch, ein schnelleres Ranzigwerden nach Kochsalzzusatz. GADDIS (29) fand, daß bei Bacon, der mit Kochsalz gepökelte war, die Oxydation des Fettes mit steigender Kochsalzkonzentration zunahm. Andererseits zitiert LEA (52) Arbeiten, die das Kochsalz als unwirksam oder sogar als ranzigkeitsverhindernd bezeichnen. Er selbst (51) kam zu dem Ergebnis, daß Natriumchlorid selbst nicht wirksam sei, sondern im Fleisch einen Katalysator aktiviere, der die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren fördere.

HILLS und CONOCHIE (36) erklärten den Einfluß von Kochsalz auf die Fett-oxydation mit einer chemischen Reaktion von Fettsäureperoxyden mit Na-Ionen, wobei Chlor frei werde, das eine weitere Oxydation der Fette begünstige. Nach CHANG und WATTS (16) ist die Kochsalzwirkung wahrscheinlich physikalischer Natur. Das Natriumchlorid fördere die Ranzigkeit am stärksten, wenn Fett und Salz sich auf einer großen Fläche berührten. Es bestehe die Möglichkeit, daß der physikalische Zustand des Fleisches in der Weise geändert werde, daß die Hämochrome in engeren Kontakt mit dem Fett gebracht würden. Weiterhin sei die Wirksamkeit des Salzes von der Menge der vorhandenen Feuchtigkeit abhängig. Trockenes Kochsalz mit Fett vermischt fördere immer die Ranzigkeit. Verdünnte Salzlösungen dagegen seien in der Lage, die Autoxydation von Fetten zu hemmen, da das Salz nicht an der Grenzfläche zwischen Wasser und Fett abgelagert werde. Sobald jedoch die gleichen Lösungen soweit konzentriert werden, daß Kochsalz ausfällt und als dünner Film das Fett umgibt, trete sehr bald Ranzigkeit auf. KOMAROWA (46) fand, daß eingefrorener Speck die Lagerung von einem Jahr übersteht, während gesalzener Speck unter sonst gleichen Bedingungen nach dieser Zeit ungenießbar ist. Nitrate und Nitrite haben nach LEA (52) in den gebräuchlichen Konzentrationen wenig Einfluß auf die Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren.

d) Gewürze

CHIPAULT und Mitarbeiter (18) fanden bei Gewürzen, die in herkömmlicher Weise Speisefetten zugesetzt werden, antioxydative Eigenschaften. Die Wirksamkeit wird jedoch von dem Substrat weitgehend beeinflusst, in dem die Gewürze verwendet werden; in Öl-Wasser-Emulsionen ist die Wirkung ausgeprägter als in wasserfreiem Schmalz. Alkoholische Extrakte, welche die Geruchskomponenten enthalten, zeigen keinen antioxydativen Effekt. CHIPAULT und Mitarbeiter (19) stellten in weiteren Untersuchungen fest, daß bei Schweinefleisch Nelken, Rosmarin und Salbei am wirksamsten seien; weniger ausgeprägt sei die Wirkung bei Muskatnuß, Thymian und Piment, während Pfeffer ohne Einfluß auf die Fettoxydation sei. Am brauchbarsten für Schmalz erwiesen sich Piment, Nelken, Kardamom, Macis, Muskatnuß, Majoran, Salbei, Rosmarin und Thymian. SETHI und AGGARWAL (85) gingen den in Indien überlieferten Gewohnheiten nach und fanden, daß viele Gewürze, z. B. grüne und rote Chillies, Zimt, Ingwer, Muskatnuß, Pfeffer und Zwiebeln die Oxydation von Erdnußöl hemmten. CORETTI (21) wies in vielen Gewürzen auch bakterizide Eigenschaften nach.

e) Mikroorganismen

Unter den Mikroorganismen wurden solche mit ranzigkeitsfördernden Eigenschaften festgestellt. JENSEN und GRETTE (41) sowie JENSEN (40) sind der Ansicht, daß die Fettoxydation während der Lagerung vom ursprünglichen Keimgehalt abhängig ist. "Süßgepökelter" Speck ist besonders anfällig, weil darauf bevorzugt Keime mit lipolytischen und oxydativen Eigenschaften vorkommen. In Rohwürsten ist ein bakterielles Wachstum nicht zu verhindern, es ist sogar erforderlich, da Keime bei den Reifungsvorgängen eine wesentliche Rolle spielen. Es kann deshalb zur hydrolytischen und oxydativen Zersetzung der Fette kommen, wenn lipase- und oxydasebildende Mikroben im Fettgewebe vorhanden sind. Das tierische Fettgewebe enthält von sich aus schon wechselnde Mengen an Lipasen, so daß der Säuregehalt der Fette bald erhöht wird.

MUKHERJEE (65) hat den Wirkungsmechanismus der mikrobiellen Fetthydrolyse und Fettoxydation beschrieben, wobei Lipasen, Oxydasen und Dehydrogenasen beteiligt sind. Zum Ablauf der entsprechenden Reaktionen ist Luftsauerstoff notwendig. Der erste Schritt ist die Hydrolyse der Glyceride in freie Fettsäuren und Glycerin, worauf sofort die Oxydation der niederen gesättigten Fettsäuren und der ungesättigten Fettsäuren durch Lipoxydasen, Entsättigung der gesättigten Fettsäuren durch Dehydrogenasen und ihre Oxydation erfolgen.

Daran schließt sich die Spaltung der Peroxyde durch Peroxydasen.

Nach CASTELL und GARRARD (13) sind alle stark oxydierend wirkenden Keime gramnegativ. HAAG (32) beobachtete, daß Fettsäuren mit Doppelbindungen von Bakterien am leichtesten abgebaut werden. Die Ranzigkeit in Fetten soll jedoch nicht mikrobiell bedingt sein, sondern nur durch die Oxydation der Ölsäure hervorgerufen werden. LEA (50) fand auf Bacon und Schinken mit bakteriellem Oberflächenwachstum zwar vermehrt freie Fettsäuren, die Ranzigkeit wurde jedoch durch die Keime verhindert. Nach dem Absterben der ausgesprochenen Fettspalter sollen deren Fermente weiterwirken (TEN CATE (92) .

f) Metalle

Spuren von Schwermetallen, z. B. Kupfer, vor allem von Eisen, wie sie in das Wurstgut gelangen können, oder im Falle des Eisens durch Zerstörung des Porphyrinringes bei der Oxydation in der Wurst selbst entstehen können, haben nach LEA (52) die Fähigkeit, die Oxydation von Fetten zu beschleunigen. Auch andere Metalle, wie Zink, Vanadium, Kobalt und Mangan sind gute Oxydationskatalysatoren, sie sind jedoch in Fleischwaren kaum zu finden. Die Metalle wirken nicht nur in der elementaren Form, wenn sie mit den Fetten in Berührung kommen, sondern auch als wasser- und fettlösliche Salze in heterogenen Systemen. Der ranzigmachende Effekt der Metalle und ihrer Salze wird aufgehoben, wenn sie in nichtionisierter Form, als Komplexsalze vorliegen.

g) Rauch

Nach WATTS (98) erhöht das Räuchern die Widerstandsfähigkeit von Fleischwaren gegen das Ranzigwerden. JENSEN (39) konnte aus dem Rauch eine Reihe verschiedener Verbindungen isolieren, darunter auch phenolische Substanzen, die wahrscheinlich für die antioxydative Wirkung verantwortlich sind. Er stellte allerdings fest, daß diese Rauchbestandteile nur auf der Oberfläche der Räucherware und sehr viel weniger im Inneren derselben anzutreffen seien. GADDIS (29) fand, daß der Rauch den inneren Teilen von Bacon denselben Schutz gibt wie der Außenschicht. Nach KURKO (49) sind die gegen das Ranzigwerden schützenden Verbindungen im Rauch die Phenolverbindungen. Die stärkste oxydationshemmende Wirkung fand er bei den hochsiedenden Fraktionen, die größtenteils aus Methyläthern des Pyrogallols und seiner Homologen bestehen. WATTS und FAULKNER (99) berichten, daß die antioxydative Wirkung des Rauches durch Zusatz von Ascorbinsäure zu Fleisch-

waren wesentlich gesteigert wird. Außerdem wird die Oberfläche der Räucherware mit bakterizid wirkenden Destillationsprodukten des Rauches imprägniert, wodurch die Entwicklungsmöglichkeit von unerwünschten Keimen eingeschränkt wird (LERCHE (56)).

2. Äußere Einflüsse

a) Licht

Licht fördert die oxydativen Veränderungen in Fleischwaren, und zwar sowohl die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren als auch die der Muskel-farbstoffverbindungen, vorausgesetzt, daß Sauerstoff vorhanden ist (WATTS (98)).

LEA (52) hat das vorhandene Schrifttum ausgewertet und kam zu der Feststellung, daß die Aktivität des Lichtes zunimmt, je kürzer seine Wellenlänge ist, d. h. daß sie bei UV-Licht maximal ist; letzteres kann sogar die Photoxydation bei relativ stabilen Fetten bewirken. Nach HAUROWITZ (33) kann es auch Proteine, wie Hämoglobin und Myoglobin denaturieren.

Durch die Einwirkung des Lichtes wird die Induktionsphase der Fette verkürzt. Die gesteigerte Oxydation läuft auch weiter, wenn die Belichtung beendet ist. Deshalb ist bei der Lagerung von Fleischwaren darauf zu achten, daß sie nicht dem Licht ausgesetzt sind und daß möglichst Hüllen verwendet werden, die lichtundurchlässig sind, wenigstens für UV-Licht (98).

b) Temperatur

Daß mit steigender Temperatur die Oxydation der Fette zunimmt, berichtete LEA schon 1939 (52). Er fand, daß eine Temperaturerhöhung von 10°C die Oxydationsrate verdoppele. Auch andere Forscher, wie PALMER und Mitarbeiter (74) wiesen auf die Wichtigkeit von kühlen Temperaturen bei der Lagerung von Fleischwaren und Geflügel hin, nicht nur im Hinblick auf biologisches, sondern auch auf oxydatives Verderben.

3. Einfluß der Rohwurstreifungsverfahren

Bei der Herstellung von Rohwürsten werden das Fleisch und der Speck zerkleinert, mit Salz, Umrötungstoffen und Gewürzen gemischt und in Wursthüllen gefüllt. Nach POHJA und NIINIVAARA (76) gelangen mit den Roh-

stoffen und Zusätzen, von den Geräten und aus der Luft stets Bakterien in die Rohwurstmasse. Die in der Rohwurst während der anschließenden Reifung auftretenden Verbindungen, die bestehenden Verhältnisse in physikalischer, chemischer und biologischer Hinsicht, wie Salz- und Wassergehalt, Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Räucherung und Gewebsenzyme sind für das Keimwachstum von ausschlaggebender Bedeutung.

WUNDRAM und SCHÖNBERG (107) unterscheiden bei den Herstellungsverfahren Naturreifungsverfahren, bei denen Temperaturen zwischen 12° und 18°C herrschen, und Schnellverfahren, die bei Temperaturen von 18° bis 30°C ablaufen. Insbesondere bei letzteren muß anfangs eine hohe relative Luftfeuchtigkeit gesichert sein, die allmählich verringert wird. MARAZZA und SERINI (63) erwähnen noch Verfahren, bei denen kurzzeitig hohe und sehr niedrige Temperaturen abwechselnd wirksam werden und so der Wasserentzug künstlich herbeigeführt wird.

Die Reifungsdauer hängt vom Reifungsverfahren, von der Art des Füllgutes, von Natur und Umfang der Hülle ab. Die italienische und die ungarische Salami beschlagen sich beim Reifungsprozeß mit trockenem Schimmel, der sich rasch über die ganze Oberfläche ausdehnt. Nach CESARI und GUILLIER-MOND (14) sind an der Belagsbildung auch Hefen beteiligt. ENTEL (25) erklärt sich die Belagsbildung dadurch, daß Hefen, die bereits im Brät sind, infolge ihres hohen Sauerstoffbedarfes durch vegetative Sprossung mit fortschreitender Reifung nach außen wandern.

Nach NIINIVAARA, POHJA und KOMULAINEN (71) ist die Reifung der Rohwurst ein komplizierter, von Enzymen des Fleisches und der Mikroorganismen hervorgerufener Prozeß, welcher der Rohwurst ihren charakteristischen Geschmack, ihr Aroma, Farbe, Schnittfestigkeit und Haltbarkeit verleiht. Eine wesentliche Bedeutung für Reifung und Konservierung sowie für die Steuerung der Mikroflora in Rohwürsten sehen KARPATI (43) sowie TAKACS und ZUKAL (88) in der sog. Salzkonzentration, d. h. dem Verhältnis von Kochsalz- zu Wassergehalt. Mit zunehmender Trocknung steigt der Salzgehalt, wobei die absolute Menge im Zentrum höher als am Rand ist, während auf den Wassergehalt bezogen die Konzentration in den Randschichten höher liegt. Durch die Zunahme des Salzgehaltes wird neben dem Geschmack auch der Keimgehalt beeinflußt. LERCHE (56) wies nach, daß die gramnegativen Bakterien gehemmt werden, während Mikrokokken, Laktobazillen und Hefen sich ungehindert vermehren können. Er betonte auch die Bedeutung der Räucherung für die Reifungsvorgänge, vor allem für Aroma und Haltbarkeit, was durch im Rauch enthaltene antioxydativ und

bakterizid wirkende Substanzen bedingt wird. BALDENIUS (2) berichtet, daß sich Reifungstemperaturen um 12°C und darunter durch Förderung einer bestimmten Flora besonders günstig auf die Stabilität der Rohwürste und auf das Aroma auswirken. Bei höheren Temperaturen könne leicht Verderb durch eiweißzersetzende Bakterien eintreten. Zum Ablauf der normalen Reifungsvorgänge ist nach TERPLAN (94) die entsprechende Luftfeuchtigkeit notwendig. Durch zu niedrige Luftfeuchtigkeit wird rasche periphere Austrocknung und damit Bildung eines Trockenrandes bewirkt. Diese Trocknungsfehler beeinträchtigen nicht nur Aussehen, Konsistenz, Bindung, Farbe, Geruch und Geschmack der Rohwurst, sondern können auch Kernzersetzungsvorgänge induzieren. Nach CORETTI (22) wird die Konsistenz und Schnittfestigkeit weitgehend durch den Wasserverlust bestimmt. NIINIVAARA (68) berichtet, daß durch Kochsalzzusatz der isoelektrische Punkt des Fleischeiweißes gesenkt wird. Dabei wird die Wasserbindungsfähigkeit des Fleischeiweißes verhindert und damit die Wasserabgabe gefördert. KOTTER und PRÄNDL (47) sind der Meinung, daß die Bindung zwischen Speck- und Fleischteilchen durch Muskeleiweiß bewirkt wird, das im Grenzbereich der Stückchen in Lösung geht und durch seine Grenzflächenaktivität in der Lage ist, den Speck zu benetzen. Bei der nachfolgenden Trocknung erfolge eine Verkittung der Teilchen. Später haben KOTTER, TERPLAN und GERVASINI (48) darauf hingewiesen, daß die mikrobiell bedingte pH-Senkung eine Verfestigung des Wurstgutes bewirkt, so daß die Tätigkeit säurebildender Keime die Schnittfestigkeit fördert. TEN CATE (93) bestätigt diese Auffassung; danach bleiben Rohwürste lange Zeit weich und deformierbar, wenn die Säuerung aus irgendwelchen Gründen unterbleibt.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Reifung der Rohwurst ist die mikrobielle Tätigkeit. CORETTI (21), ebenso NIINIVAARA und Pohja (69) stellten zu Beginn der Reifung einen starken Keimgehalt fest, der innerhalb zweier Wochen noch zunahm, dann jedoch wieder zurückging. LERCHE (56) und CORETTI (21) führen den Rückgang der Keimzahl neben dem pH-Wert auf antibiotische Stoffe, Kochsalz, Nitrat, Nitrit, Zuckergehalt und physikalische Einflüsse zurück. CORETTI schreibt weiter, daß die fermentativen Leistungen der Bakterien mit fortschreitender Trocknung und damit durch die ansteigende Kochsalzkonzentration, durch Gewürze und Hydroxylamin gehemmt werden. Während anfangs Mikrokokken weit in der Überzahl sind, überwiegen in der fertigen Rohwurst Laktobazillen (21, 69). DEIBEL, NIVEN und WILSON (23) beobachteten eine mikrobielle Tätigkeit hauptsächlich während des Erwärmsens und Räucherns der Würste, wobei Nitratreduktion nach 2 bis 16 Std. und Säurebildung nach 8 bis 16 Std. ein-

setzten. In fertigen Erzeugnissen wiesen sie überwiegend Laktobazillen nach. THAMM (95) spricht dem Hydroxylamin, das bei der Nitratreduktion entsteht, eine wichtige Rolle im Bakterienhaushalt der Rohwürste zu. Es zerstört die katalasebildenden Keime wie Mikrokokken, Bacillus-Arten und Hefen. Dadurch können Peroxyde nicht mehr abgebaut werden, die nun ihrerseits die gramnegative Flora, aerobe und anaerobe grampositive Keime und teilweise auch Mikrokokken abtöten. Übrig bleiben nur die Laktobazillen und z. T. Streptokokken, wobei erstere sich stark vermehren.

Am gesamten Ablauf der biochemischen Vorgänge sind die Bakterien maßgebend beteiligt. Während die Farbe des frischen Fleisches überwiegend durch Myoglobin und zum geringeren Teil durch Hämoglobin bedingt wird, fand NIINIVAARA (67) in fertigen Rohwürsten im wesentlichen die Verbindung von Stickoxyd mit denaturiertem Myoglobin als farbgebende Komponente. Voraussetzung für diese Umrötung ist das Vorhandensein von Nitrit. Sofern die Würste nicht mit Nitritpökelsalz zubereitet sind, muß Nitrat zu Nitrit reduziert werden; dies geschieht durch Keime, vor allem durch Mikrokokken. Wenn der pH-Wert unter 5,5 absinkt, stellen die Mikrokokken die Nitratreduktion ein. Da jedoch von verschiedenen Keimen aus Kohlenhydraten Säuren gebildet werden, muß vor Erreichen dieses pH-Wertes eine für die Umrötung ausreichende Menge Nitrit vorliegen. Ist dies der Fall, so ist es wünschenswert, daß das pH weiter abfällt, weil das Nitrit dann schnell zu Stickoxyd abgebaut wird, das sich mit dem Muskelfarbstoff zu Nitrosomyoglobin verbindet, welches schon nach wenigen Tagen denaturiert ist und als Nitrosomyochromogen vorliegt; dieses ist für die Oxydation nicht mehr so anfällig wie das Nitrosomyoglobin. Die Denaturierung erfolgt durch Hitze, Säuren, Salze u. a. Aus Untersuchungen von SIEDLER und SCHWEIGERT (87) geht hervor, daß die Nitrosomyochromogenbildung durch Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Cystein und Dithionit beschleunigt wird. Dasselbe gilt nach MAILLET und HENRY (62) auch für basische Aminosäuren. LERCHE (56) stellte fest, daß die Umrötung auch unabhängig von nitratreduzierenden Keimen erfolgen kann. Hefen erzeugen nämlich in Rohwürsten eine leuchtend rote Farbe, ohne daß sie Nitrat zu reduzieren vermögen; wahrscheinlich ist der große Sauerstoffbedarf der Hefen für diese Farbbildung verantwortlich. Nach Untersuchungen von NIVEN, DEIBEL und WILSON (73) sowie TEN CATE (93) ist bei Rohwürsten, die mit Nitritpökelsalz hergestellt sind, eine nitratreduzierende Flora nicht erforderlich. Im Gegensatz zu den mit Nitrat versetzten Würsten wird hier eine rasche pH-Senkung durch zuckerabbauende und säurebildende Laktobazillen

und Mikrokokken angestrebt, um die Bildung von Nitrosomyoglobin zu begünstigen. Nach NIINIVAARA (68) tragen nitratreduzierende Keime zur Ausschaltung von Anaerobiern bei und verlängern damit die Haltbarkeit der Rohwürste. LERCHE (57) kam zu der Überzeugung, daß eine ausreichende Säurebildung von entscheidendem Einfluß auf die Reifung und Lagerfähigkeit der Rohwurst ist. Der pH-Wert liegt anfangs bei 6,0 und sinkt während der Reifung auf 5,2, bei schnellgereiften Würsten bis 4,8. Ein hinreichend hoher Säuregrad verhindert Vermehrung und Wachstum von fäulnisserregenden Bakterien. ZANZUCCHI und DELINDATI (108) beobachteten ein Ansteigen des pH-Wertes während der Lagerung von Rohwürsten, wodurch deren Anfälligkeit für mikrobiellen Verderb anwuchs.

Durch den Einfluß von Licht und Sauerstoff kann die Farbe von umgeröteten Fleischwaren verblassen. Nach KAMPSCHMIDT (42) beschleunigen Lichtstrahlen die Dissoziation von Nitrosomyochromogen in Stickoxyd und Myochromogen; letzteres ist gegen Oxydation sehr anfällig. Die Umsetzung ist reversibel; wenn Nitrit vorhanden ist, kann Nitrosomyochromogen mit Hilfe von Reduktionsmitteln wieder aufgebaut werden.

Grünfärbungen in Rohwürsten werden durch Peroxyde hervorgerufen, die nach BROWN und TAPPEL (12) sowohl als Zwischenprodukt bei der Oxydation von ungesättigten Fettsäuren, als auch durch mikrobielle Tätigkeit entstehen können. NIVEN (72) fand in den verfärbten Bezirken meist peroxydbildende Laktobazillen und Leuconostoc-Arten.

NIINIVAARA und POHJA (69) isolierten aus Rohwürsten während der Vortrocknung gramnegative fettspaltende Stäbchen. Bei übermäßiger Fettspaltung treten Aromafehler und Ranzigkeit auf. Letztere wird jedoch überwiegend durch Autoxydation der Fette verursacht. Die Lebensdauer der Fettspalter wird durch verschiedene Faktoren eingeschränkt. LERCHE (56) hat nachgewiesen, daß fast alle gramnegativen und grampositiven Keime während der Räucherung und Trocknung abgetötet werden; nur Laktobazillen, Mikrokokken und Hefen bleiben übrig. Neben den Lipasen der gramnegativen Stäbchen können auch Mikrokokken Fette spalten. Sie sind im Vergleich zur gramnegativen Flora gegenüber Temperaturerhöhung, pH-Senkung und Zunahme der Salzkonzentration unempfindlicher und deshalb in reifen Rohwürsten immer nachweisbar. ERIKSON (27) berichtet dagegen, daß während des Reifungsprozesses sich nur Laktobazillen vermehren können, die nach CORETTI (22) nicht in der Lage sind, Eiweiß und Fette zu spalten. In umfangreichen Untersuchungen stellte TERPLAN (94) fest, daß von 42 innerhalb

der ersten 10 Reifungstage aus Rohwürsten isolierten Stämmen 34 Fett spalteten. Die stärkste Lipolyse beobachtete er bei gramnegativen Keimen; aber auch mehrere Mikrokokkenstämme erwiesen sich als starke Fettspalter. MAILLET und HENRY (62) untersuchten den Fettanteil von fertigen Rohwürsten auf den Gehalt an freien Fettsäuren. Diese vermehrten sich von 0,4 bis 0,45% im Fett der Ausgangswurstmasse (berechnet auf Ölsäure) auf 2 bis 4%, teilweise sogar auf 5 bis 7%, während Jodzahl und Peroxydzahl sich kaum veränderten.

Die Proteolyse bei der Rohwurstreifung und die Zunahme der Menge an Aminosäuren wird auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Nach GRAU (31) steigt der Gehalt an freien Aminosäuren bei der Fleischreifung generell nur unwesentlich an. Auch LOCKER (59) ist der Ansicht, daß proteolytische Vorgänge für die Fleischreifung ohne Bedeutung sind. POHJA und NIINIVAARA (76) kamen zu dem Ergebnis, daß proteolytische Bakterien sich bei den vorliegenden Salzkonzentrationen und pH-Werten nicht vermehren können. BIANCHI (9) dagegen hält das Anwachsen der Menge an freien Aminosäuren für bakteriell bedingt. Auch ein kleiner Teil der von TERPLAN (94) aus Rohwürsten isolierten Keime (Mikrokokken, Streptokokken, Brevibacterium und gramnegative Keime) baute in geringem Maße Fleisch ab. PEZACKI und DUDA (75) stellten fest, daß die proteolytischen Vorgänge am stärksten während des Erwärmsens und Räucherns der Rohwürste auftreten, also in der Zeit der kräftigsten Vermehrung der Mikroflora. Deswegen führen sie die Proteolyse auf die Aktivität von bakteriellen, daneben auch von geweblichen Fermenten zurück. Andere Forscher, wie MAILLET und HENRY (62) sehen die Zunahme des löslichen Stickstoffes als das Produkt der Tätigkeit von originären Muskelenzymen an. Ein Großteil der Proteine Myosin, Myogen und Myoalbumin wird dabei abgebaut, und Aminosäuren, insbesondere basische, nehmen zu. So sind in frischem Rind- und Schweinefleisch 2 bis 4 mg/100 g an basischen Aminosäuren, in Würsten mit gutem Aroma 50 bis 160 mg/100 g enthalten. In schlecht umgeröteten und sauren Würsten sind kaum basische Aminosäuren nachweisbar. NIINIVAARA und Mitarbeiter (71) stellten in umfangreichen Untersuchungen fest, daß der Aminostickstoff nur sehr langsam zunimmt; sie fanden in Rohwürsten dieselben freien Aminosäuren wie im frischen Fleisch. In ungarischer Salami steigt nach KÖRMENDY und GANTNER (45) der Gehalt vor allem der basischen Aminosäuren Arginin, Lysin und Histidin bis zum 45. Tag an, um nachher allmählich zurückzugehen. Die freien basischen Aminosäuren sollen in Rohwürsten Farb- und Aromabildung begünstigen und als Synergisten von Antioxydantien wirken (12, 62, 64).

IV. Hemmung der Ranzigkeit in Fleischwaren unter besonderer Berücksichtigung der Rohwürste

1. Einfluß von Mikroorganismen

Nachdem die Bedeutung der Mikroorganismen für die Herstellung von Rohwürsten erkannt worden war, versuchte man mit Hilfe von Reinkulturen die erwünschten Reaktionen zu beschleunigen und zu intensivieren. Bei der Nitratpökung bedarf es reduzierender Bakterien, man wird deshalb besonders Mikrokokkenstämme bevorzugen. Bei Verwendung von Nitrit kann darauf verzichtet werden, und es wird säurebildenden Keimen, besonders Laktobazillen, der Vorzug gegeben. NIINIVAARA und POHJA (70) beimpften Rohwürste mit dem Mikrokokkenstamm M 53. Die inokulierten Würste hatten stets geringere Neigung zum Verderb als die Kontrollen. Es wurde nachgewiesen, daß dieser Stamm Hydroxylamin bildet, das stark bakterizid wirkt; außerdem wirkt er auch antagonistisch gegen fäulnisserregende Bakterien. Nach Untersuchungen von TERPLAN (94) hat sich die gleichzeitige Anwendung verschiedener Kulturen am besten bewährt.

In Rohwürsten, die mit Chlortetracyclin hergestellt waren, trat sehr bald Ranzigkeit ein. TERPLAN (94) führt dies auf die Aktivität einer einseitig begünstigten bzw. nicht gehemmten Flora zurück, wobei besonders gram-negative oxydierende Keime in Betracht kommen. Wahrscheinlich wird auch die Flora gestört, die normalerweise ranzigkeitshemmend wirkt. Im Gegensatz dazu waren mit bestimmten Keimen und zwar mit Mikrokokken hergestellte Würste weniger ranzig als die Kontrollen. TERPLAN erklärt sich die antioxydative Wirkung der Keime folgendermaßen: Hämatin und seine Verbindungen fördern die Ranzigkeit. Außerdem wirkt denaturierter Muskelfarbstoff, in dem das Eisen ebenfalls dreiwertig ist, besonders stark oxydativ. Da nun viele Keime in Rohwürsten oxydierten Muskelfarbstoff und seine Derivate reduzieren und in dieser Form stabilisieren, werden die auf die Fettoxydation katalysierend wirkenden oxydierten Derivate des Muskelfarbstoffs (Hämverbindungen) vermindert. Daneben ist anzunehmen, daß mikrobielle Reduktasen schon direkt antioxydativ wirken. So ist es auch zu verstehen, daß Pökelfleisch trotz des durch starke mikrobielle Oberflächenbesiedlung induzierten hohen Fettsäuregehaltes nicht ranzig waren.

Reinkulturen von Bakterien, die einzeln oder gemischt Rohwürsten zugesetzt werden, sollen nach TERPLAN (94) folgende Bedingungen erfüllen:

Die Salztoleranz muß den effektiven Salzgehalt der Fleischwaren, nämlich das Verhältnis von Wasser- und Salzgehalt, die sog. Kochsalzkonzentration, wesentlich übersteigen. Die Nitratreduktion soll rasch einsetzen und kräftig sein. Eine gewisse Zuckerspaltung ist erwünscht, jedoch soll dabei keine Gasbildung auftreten; die entstehenden Säuren fördern die Umrötung. Lipolyse ist ebenfalls bis zu einem gewissen Grad erforderlich, allerdings ist zu berücksichtigen, daß lipolytische Keime meist auch die Oxydation der Fette fördern. Proteolyse ist wünschenswert, sofern der Abbau der Eiweißkörper nur bis zu den Aminosäuren erfolgt. Reduktasen fördern die Umrötung der Rohwürste; vermutlich können sie, ähnlich wie die Fermente des Fleisches, den Sauerstoff oxydierter Muskelfarbstoffverbindungen verwerten und Hämverbindungen vor erneuter Oxydation schützen; gleichzeitig wird durch die Reduktion der fettoxydationsfördernden Hämverbindungen die Ranzigkeit unterdrückt; außerdem wirken die Reduktasen wahrscheinlich direkt der Fettoxydation entgegen. Oxydasen bewirken das Gegenteil, sie unterstützen die Oxydation von Muskelfarbstoff und Fetten; oxydaseerzeugende Bakterien sind z. T. bedeutungsvolle Aromabildner. Unter den von TERPLAN untersuchten Keimen befand sich kein Stamm, der alle positiven Einflüsse garantierte. Den Wünschen am nächsten kamen einige Mikrokokkenstämme. Am besten bewährten sich kombinierte Keimzusätze.

2. Einfluß von Antioxydantien

Das Ranzigwerden von Fetten und fetthaltigen Nahrungsmitteln wird durch Licht, Wärme und Prooxydantien begünstigt und kann durch Antioxydantien gehemmt werden. WATTS (98) hält es vor allem für wichtig, in Fleischwaren der durch Hämin katalysierten Oxydation der ungesättigten Fettsäuren zu begegnen. HOVE und HARRIS (38) fanden in Fetten und fetthaltigen Geweben wechselnde Mengen von natürlicherweise vorkommenden Antioxydantien, vor allem Tocopherole. Nach LEHMANN und WATTS (55) ist das α -Tocopherol weniger wirksam als sein Isomeres, das γ -Tocopherol und andere phenolische Antioxydantien. Die Tocopherole enthalten in ihrem Molekül eine phenolische Hydroxylgruppe; sie sind unbegrenzt fettlöslich und werden auch zu Fett-Fleisch-Gemengen zugesetzt. LEA (zit. nach BAUER (6)) beobachtete, daß Tocopherole einigen Lebensmitteln fischähnlichen Geschmack verliehen.

Hinsichtlich der Anwendung von künstlichen Antioxydantien ist

im Schrifttum übereinstimmend die Auffassung anzutreffen, daß man sich darüber im klaren sein muß, in welchem Aggregatzustand sich das zu schützende Fett befindet; es ist wesentlich, ob trockenes Fett oder eine Fett-emulsion vorliegt und ob noch andere Stoffe, wie Kohlenhydrate, Proteine u. a. beigemischt sind. Man muß eine ungefähre Vorstellung von den natürlichen im Nahrungsmittel enthaltenen Pro- und Antioxydantien haben, die in Abhängigkeit von Art und Menge der ungesättigten Fettsäuren die Länge der Induktionsphase und damit die Haltbarkeit und Lagerfähigkeit der fett-haltigen Lebensmittel bestimmen.

KAUFMANN (44) verlangt von Antioxydantien die Erfüllung folgender Voraussetzungen: Sie sollen gesundheitlich unbedenklich sein und den Ablauf des intermediären Stoffwechsels nicht beeinflussen; sie müssen in geringen Mengen hochwirksam sein; sie dürfen die Farbe des Lebensmittels nicht verändern und sollen neutralen Geruch und Geschmack haben; sie müssen soweit fettlöslich sein, daß eine homogene Verteilung im Fett gewährleistet wird.

Nach BALTES (3) enthalten die bekanntesten künstlichen Antioxydantien, ebenso wie die Tocopherole, phenolische Hydroxylgruppen in o- und p-Stellung. Wenn die Hydroxylgruppen in m-Stellung stehen, haben die Stoffe keine antioxydative Wirkung.

Die Nordihydroguajaretsäure (NDGA) ist kaum fettlöslich und verteilt sich daher in der wässrigen Phase von Lebensmitteln, wodurch natürlich der Schutz des Fettanteiles beeinträchtigt wird.

Die Gallate besitzen einen adstringierenden, bitteren Geschmack, der mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Gallate können in Gegenwart von Ferrisalzen zu dunklen Verfärbungen führen.

Das Butylhydroxyanisol (BHA) wird als Gemisch seiner beiden Isomeren verwendet. Es ist sehr gut fettlöslich, erteilt den Nahrungsmitteln weder besonderen Geruch noch Geschmack und besitzt den sog. "carry-through-effect". Hiermit bezeichnet man die Eigenschaft, die antioxydative Wirkung beim Backen zu erhalten.

KAUFMANN (44) ist der Auffassung, daß diese phenolischen Substanzen die Induktionsphase der Fette dadurch verlängern, daß sie die bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren als Zwischenprodukte auftretenden Peroxyd-radikale inaktivieren und auf diese Weise Kettenreaktionen verhindern oder unterbrechen, die sich auf viele andere Fettmoleküle ausdehnen würden.

BALTES (3) vertritt die Meinung, daß die Peroxydradikale die Phenolkörper dehydrieren, wobei Hydroperoxyde entstehen; das phenolische Antioxydans geht dabei in das mesomere Phenoxyl über, das in o- und p-Stellung mit je einem weiteren Peroxydradikal in Reaktion tritt. MAHON und CHAPMAN (61) stellten fest, daß während der Fettoxydation die Antioxydantien allmählich aufgebraucht werden. Das Ranzigwerden von Nahrungsmitteln kann also nicht ganz verhindert sondern nur verzögert werden.

Unterstützt werden die Antioxydantien durch eine ganze Reihe von sogenannten Synergisten, welche verschiedenartigste chemische Zusammensetzungen aufweisen. Sie üben alleine keinen Schutz auf die Fette aus. Der Wirkungsmechanismus dieser Synergisten ist nicht gleich:

Phosphatide, besonders die Lecithine (79), Äthylendiaminotetraessigsäure (55, 104) und Zitronensäure (6) bilden mit dem im Fett und in Fleischwaren vorkommenden katalytisch wirkenden Metallsuren inaktive Komplexsalze.

RAEITHEL (77) beobachtete, daß verschiedene anorganische Säuren mit phenolischen Antioxydantien, die selbst fettunlöslich sind, fettlösliche Komplexe zu bilden vermögen, die nun ins Fett eindringen und ihre Wirkung entfalten können.

LEW und TAPPEL (58) prüften einige Stickstoffverbindungen, darunter auch Aminosäuren, auf ihren antioxydativen Effekt. Einige basische Aminosäuren, die gute Hämochromogenbildner sein sollen und damit das Häm inaktivieren, wie Histidin und Prolin, erwiesen sich als brauchbare Synergisten von Antioxydantien. Nach MARCUSE (64) sollen einige Aminosäuren auch als primäre Antioxydantien wirken.

Neuerdings hat WATTS (97) die Polyphosphate als gute Synergisten beschrieben.

Die Ascorbinsäure ist nach Untersuchungen von GOLUMBIC und MATTILL (30) befähigt, die oxydierten Antioxydantien zur ursprünglichen Form zu reduzieren. In Fleischwaren reduziert sie das Hämoglobin und Myoglobin, die in dieser Form dann die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren nicht mehr katalysieren (58).

BARRON und LYMAN (5) und BANKS (4) beobachteten, daß die phenolischen Antioxydantien auch die durch Muskelfarbstoffverbindungen katalysierte Fettranzigkeit hemmen können. Im Gegensatz dazu (15) haben die was-

serlöslichen Synergisten, außer Ascorbinsäure, welche Hämoglobin reduziert, keinen verzögernden Einfluß auf die Fettoxydation in Hämoglobininlösungen, selbst wenn Tocopherol zugegen ist. Sobald aber das Hämoglobin denaturiert ist, setzt die Wirkung der Synergisten ein. ABRAMSON (1) fand, daß die Ascorbinsäure und ihre Homologen, auch zusammen mit phenolischen Antioxydantien, die Fettoxydation in Öl-Wasser-Emulsionen beschleunigen. SCARBOROUGH und WATTS (81) stellten fest, daß Ascorbinsäure allein die Ranzigkeit begünstigt, zusammen mit Tocopherol aber antioxydativ wirkt. LEHMANN und WATTS (55) haben den oxydationshemmenden Effekt von α -Tocopherol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajarsäure und Propylgallat in Öl-Wasser-Emulsionen geprüft und kamen zu folgendem Ergebnis: In trockenem Fett ist NDGA die wirksamste Verbindung, in Öl-Wasser-Emulsionen jedoch BHA. Wahrscheinlich werden diese Schwankungen durch die unterschiedliche Löslichkeit in Öl und Wasser hervorgerufen. Propylgallat verhält sich in verschiedenen Versuchsanordnungen ziemlich gleich. Der pH-Wert kann die Löslichkeit und Stabilität der phenolischen Antioxydantien beeinflussen. Auch die Aktivität der Synergisten ist in beiden Systemen verschieden. Kombinationen von Polyphosphaten, Ascorbinsäure und phenolischen Antioxydantien ergaben in Öl-Wasser-Emulsionen den besten Schutzeffekt.

LEW und TAPPEL (58) untersuchten primäre Antioxydantien auf ihre Anwendungsfähigkeit in Fleischwaren. Sie versetzten wässrige Emulsionen von Schweineschmalz, in denen die Oxydation durch Hämoglobin katalysiert wurde, mit NDGA, BHA, Propylgallat und α -Tocopherol. Als wirksamstes Mittel erwies sich BHA, dann folgten NDGA und Propylgallat; der geringste Effekt wurde mit dem α -Tocopherol erzielt.

Phenolische Antioxydantien haben nach FISHBERG (28) keinen günstigen Einfluß auf die Farbhaltung in Fleischwaren. Sie reduzieren Methämoglobin nicht; im Gegenteil, ihre Oxydationsprodukte, die Quinone, katalysieren die Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin. WIESMAN und ZIEMBA (106) setzten Schweinswürsten NDGA zu, was zu Verfärbungen Anlaß gab. Weiter wiesen sie nach, daß frisches gefrorenes Schweinefleisch, das mit Antioxydantien behandelt war, zwar gegen Ranzigkeit weitgehend geschützt war, jedoch durch vermehrte Methämoglobin- und Metmyoglobinbildung Braunfärbung zeigte. BAUERNFEIND (7) fand, daß das einzige Antioxydans, welches die Fleischfarbe stabilisieren kann, die Ascorbinsäure ist. Diese Verbindung reduziert nämlich Methämoglobin und Metmyoglobin (COLEMAN (20)). Nach WATTS und LEHMANN (100, 101) kann die Ascorbinsäure bei

erhöhten Temperaturen und im Froster die Oxydation von Myoglobin fördern. Andererseits beschleunigt sie die Reduktion von Methämoglobin bei jeder Temperatur, wenn Nitrit zugegen ist. Dabei wird nach LUGG (60) das Nitrit zu Stickoxyd, das sich mit Hämoglobin und Myoglobin zu Nitrosohämoglobin und Nitrosomyoglobin verbindet.

HORNSEY (37) ist der Auffassung, daß die Antioxydantien brauchbare Verbindungen zur Stabilisierung von umgeröteten Fleischwaren sind. Zur Bildung des Nitrosomyoglobins muß nämlich Myoglobin in reduzierter Form vorliegen und ebenso muß dazu Nitrit zu Stickoxyd reduziert sein. Nitrosomyoglobin ist aber unbeständig und unterliegt leicht der Oxydation. Durch Denaturierung entsteht daraus Nitrosomyochromogen. Wie ERDMAN und WATTS (26) berichten, werden bei dieser Eiweißfällung Sulfhydrylgruppen frei, die wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften von großer Bedeutung für die Farbhaltung von umgeröteten Fleischwaren sind.

Hämatinverbindungen sind in Fleischwaren die wichtigsten Katalysatoren der oxydativen Fettersetzung, bei der über Peroxydradikale Aldehyde und Ketone entstehen. Die Hämatinverbindungen ihrerseits können mit den freien Peroxydradikalen in Reaktion treten, was zum Abbau der Eisenporphyrinringe und damit zum Schwund der Fleischfarbe führt. Diese beiden unerwünschten Erscheinungen, sowohl Ranzigkeit als auch Zerstörung der Muskelpigmente, können nach Ansicht von BROWN und TAPPEL (12) durch Antioxydantien und reduzierende Substanzen verhindert werden, wobei letztere als Synergisten die Wirksamkeit der phenolischen Antioxydantien erhöhen.

C. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

I. Vorversuch

1. Material und Methodik

100 kg der zur Rohwurstherstellung verwendeten Ausgangsmasse setzten sich zusammen aus: 50 kg Rindfleisch wie gewachsen, 12 kg Schweinefleisch wie gewachsen, 35 kg Speck, 3 kg Rindertalg, 3200 g Nitritpökelsalz, 300 g weißem Pfeffer und 30 g Knoblauch. Die Herstellung erfolgte in einer großen Fleischwarenfabrik.

Das Fleisch war gut gekühlt; der Fettgehalt der Rohwurstmasse wurde mit etwa 40% angenommen und danach - soweit vorgesehen - die Mengen der Antioxydantien berechnet, die dem hartgefrorenen Speck zugesetzt wurden. Es wurden folgende Chargen angefertigt:

- | | |
|--------------------|--|
| Versuchsreihe I: | Kontrolle (ohne Zusatz); |
| Versuchsreihe II: | Zusatz von R 55, einem fermentativen, halotoleranten Mikrokokkenstamm und von <i>Debaromyces klockeri</i> , einer Hefeart; beide Stämme waren von TERPLAN (94) aus Rohwürsten isoliert worden; |
| Versuchsreihe III: | Zusatz von Oxynex 5603, ein Präparat der Fa. E. Merck AG, das α -Tocopherol mit Synergisten enthält und vorschriftsmäßig in einer Menge von 1 g je kg Fett (0,1%) zugegeben wurde, und |
| Versuchsreihe IV: | Zusatz von Nordihydroguajaretsäure (NDGA) in einer Menge von 0,2 g je kg Fett (0,02%). |

Das Wurstgut wurde in Zellglasdärme mit einem Kaliber von 60 mm abgefüllt und im Schnellverfahren gereift und geräuchert. Die Rohwürste blieben 14 Tage in der Reifungsanlage und wurden dann in einem dunklen Raum, in dem die Temperatur zwischen 20° und 25°C schwankte, und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 75% aufbewahrt.

Während einer Reifungs- und Lagerungszeit von 127 Tagen wurden die Wurstmasse am Tage der Anfertigung bzw. die Würste 14, 30, 42, 62, 84 und 127 Tage später untersucht. Im Vordergrund der Untersuchung stand die Er-

mittlung der Fettkennzahlen; außerdem wurde jeweils organoleptisch geprüft, Wasser- und Fettgehalt sowie Gesamthämatin und Nitrosomyochromogen chemisch bestimmt.

Zur Feststellung des Grades der Fettoxydation wurde jeweils das Mittelstück aus einer Wurst entnommen, im Fleischwolf zerkleinert, 20 g der Wurstmasse mit Bimsstein vermischt, 3 Std. im Trockenschrank bei 60°C getrocknet und das Fett mit Äther bei 50°C extrahiert. Das extrahierte Fett wurde in jedem Fall sogleich mit den folgenden objektiven Nachweisen auf Ranzigkeit geprüft:

Peroxydzahl (POZ) nach LEA (zit. nach (8))

Die POZ gibt die Anzahl Milliliter 0,002 n-Natriumthiosulfat-Lösung an, die der durch die Peroxyde von 1 g Fett ausgeschiedenen Menge Jod äquivalent sind. 1 ml 0,002 n-Na₂S₂O₃-Lösung entspricht 16 γ Sauerstoff.

Thiobarbitursäurezahl (TbS) nach SCHMIDT (82)

In dieser Arbeit wurden in Abweichung von der Originalmethode nicht die Thiobarbitursäurezahlen angegeben, sondern die Extinktionen, die sich bei der Messung des Malondialdehyds ergaben.

Prüfung auf Aldehyde nach FELLEBERG (zit. nach (8)) mit Fuchsin-schwefeliger Säure.

Die Intensität der bei der Reaktion auftretenden Farbe wird in den Tabellen semiquantitativ ausgedrückt.

Säurezahl (SZ)

Der Gehalt an freien Fettsäuren wurde nach der Methode von BÖMER und GROSSFELD (10) bestimmt. Die SZ gibt die Anzahl mg KOH an, die notwendig ist, um die in 1 g Fett enthaltenen freien organischen Säuren, berechnet auf Ölsäure, zu neutralisieren.

Jodzahl nach HANUSZ (zit. nach (8))

Mit Hilfe der JZ läßt sich die im Fett vorhandene Menge an Doppelbindungen ermitteln.

Die jeweilige organoleptische Prüfung durch mehrere Personen erstreckte sich auf Bindung, Schnittfestigkeit, Farbhaltung und Aroma der Würste.

Infolge eines Irrtums beim Personal der Fleischwarenfabrik, in der die Lagerung der Versuchswürste erfolgte, wurden diese nach der 6. Untersuchung anderweitig verwertet, so daß der Versuch zwangsläufig beendet war.

2. Ergebnisse

Der Wassergehalt betrug in der Ausgangsmasse 46,1% und verringerte sich bei allen vier Versuchsreihen innerhalb der Reifungszeit von 14 Tagen auf 37,9%, bis zum 42. Tag nach der Herstellung auf 19,9% und erreichte nach 127 Tagen 11,0%.

Der Fettgehalt betrug im Ausgangsmaterial 36,3% und veränderte sich etwa im Verhältnis zum Schwund; also anfangs ziemlich schnell, später langsamer und erhöhte sich bis zur letzten Untersuchung auf 58,1%.

Umrötung und Farbhaltung: Nach der Entnahme aus der Reifungsanlage wiesen alle vier Chargen im Anschnitt eine leuchtend rote Farbe auf, die Umrötung war weitgehend vollzogen. Während der gesamten Laufzeit dieses Versuches blieb diese Farbe fast unverändert erhalten. Bei der Untersuchung am 62. Tag nach der Herstellung trat erstmals ein etwa 2 mm starker Trockenrand auf, der sich später nicht mehr vergrößerte. Von dieser Zeit an war auch bei allen Würsten eine Rotverfärbung des Specks im Kern feststellbar.

Bindung und Schnittfestigkeit waren anfangs bei allen Chargen gut, jedoch schon am 42. Tag waren in allen vier Versuchswürsten Poren und vereinzelte, kleinere Risse erkennbar. Anzahl und Größe dieser Hohlräume nahm im weiteren Verlauf der Lagerung zu.

Das Aroma war bei allen Würsten nach Abschluß der Reifung angenehm; die Qualität verbesserte sich anschließend noch. Erst mit zunehmendem Salz- und Fettgehalt und abnehmendem Wassergehalt verminderte sich das sehr angenehme Aroma.

Ermittlung der Fettkennzahlen (POZ, TbS, SZ, Aldehydzahl und JZ): Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt.

TABELLE 1
Peroxydzahlen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen						
	0	14	30	42	62	84	127
I	1,4	1,6	3,3	5,7	7,7	8,9	14,7
II	1,3	1,4	2,9	5,1	6,9	7,4	11,2
III	1,2	1,5	3,2	5,4	7,6	8,7	14,3
IV	1,3	1,6	2,8	5,2	7,0	7,6	9,8

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß die zusatzfreien Würste die höchsten Peroxydzahlen aufweisen; die mit α -Tocopherol hergestellten Würste unterscheiden sich hinsichtlich der POZZ kaum von den Kontrollen. Ein deutlicher Einfluß wird offenbar durch die zugesetzten Keime bewirkt, da die POZZ wesentlich niedriger sind; den günstigsten Effekt erzielt man mit NDGA.

TABELLE 2
Ergebnisse des TbS-Testes in Abhängigkeit von der
Lagerungszeit (Extinktionen)

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen						
	0	14	30	42	62	84	127
I	0,020	0,025	0,032	0,045	0,054	0,058	0,070
II	0,025	0,028	0,035	0,041	0,044	0,048	0,055
III	0,030	0,027	0,030	0,040	0,046	0,052	0,068
IV	0,028	0,030	0,035	0,034	0,040	0,042	0,050

Die in Tab. 2 dargestellten TbS-Zahlen verhalten sich ähnlich wie die Peroxydzahlen.

TABELLE 3

Säurezahlen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
Freie Fettsäuren (berechnet als Ölsäure) in % des Fettes.

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen						
	0	14	30	42	62	84	127
I	1,1	7,0	9,0	10,4	11,7	12,3	14,1
II	1,3	8,3	10,6	11,8	13,0	14,1	16,6
III	1,3	7,5	9,3	10,5	11,8	12,8	14,3
IV	1,2	7,5	9,8	11,0	12,1	12,8	14,3

Aus Tab. 3 kann entnommen werden, daß die mit Keimzusatz hergestellten Würste reicher an freien Fettsäuren sind als die übrigen drei Chargen.

TABELLE 4

Ergebnisse des Aldehydnachweises nach Fellenberg in Abhängigkeit von der Lagerungszeit

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen						
	0	14	30	42	62	84	127
I	-	1	1	2	4	2	3
II	-	-	1	1	3	2	2
III	-	-	1	2	3	1	2
IV	-	-	-	1	-	1	1

Die Zahlen in Tab. 4 geben die Intensität der Farbreaktion beim Aldehydnachweis wieder, also - = negativ, 1 = zweifelhaft, 2 = schwach, 3 = stark und 4 = sehr stark.

Tab. 4 ergibt, daß die mit NDGA hergestellten Würste die niedrigsten Aldehydkonzentrationen aufweisen. Bei den übrigen Chargen sind die Unterschiede nicht so deutlich.

Die Jodzahlen, die im Ausgangsmaterial bei 48,8 bis 49,2 lagen, veränderten sich während der gesamten Versuchszeit nur ganz geringfügig.

II. Hauptversuch

1. Material und Methodik

Das Ausgangsmaterial entspricht in der Zusammensetzung dem des Vorversuchs. Die Zusätze wurden gegenüber dem Vorversuch durch zwei weitere Antioxydantien, Versuchsreihe V und VI ergänzt. Es wurden also folgende Versuchsreihen angefertigt:

Versuchsreihe I:	Kontrolle (ohne Zusatz);
Versuchsreihe II:	Zusatz von R 55 (Mikrokokken) und Debaromyces kloeckeri (Hefen);
Versuchsreihe III:	Zusatz von Oxydex 5603 (α -Tocopherol mit Synergisten);
Versuchsreihe IV:	Zusatz von Nordihydroguajaretssäure (NDGA);
Versuchsreihe V:	Zusatz von Oxydex 4713, ein Präparat der Fa. E. Merck AG, das Butylhydroxyanisol mit Synergisten enthält und vorschriftsgemäß in der Menge von 0,4 g je kg Fett (0,04%) zuge- geben wurde, und
Versuchsreihe VI:	Zusatz von Propylgallat (PG), in einer Menge von 0,2 g je kg Fett (0,02%).

Im Unterschied zum Vorversuch blieben die Rohwürste beim Hauptversuch nur 11 Tage in der Reifungsanlage und wurden dann in einem dunklen Raum bei Temperaturen um 15°C und bei relativen Luftfeuchtigkeiten um 75% aufbewahrt.

Während einer Reifungs- und Lagerungszeit von 253 Tagen wurden die Würste am Tage der Herstellung und jeweils 11, 17, 40, 71, 112, 165, 209, 230 und 253 Tage danach untersucht. Außerdem wurden zwei Würste jeder Charge 17 Tage nach der Herstellung einer UV-Bestrahlung von 15 min. ausgesetzt. Je eine davon wurde sofort danach untersucht, die zweite 54 Tage nach der Bestrahlung.

Bis zur Untersuchung am 112. Tag der Lagerung erfolgte die Fettextraktion wie im Vorversuch. Vom 165. Tag an wurde das zerkleinerte Wurstgut mit der zehnfachen Menge Petroläther 12 Stunden lang im Dunkeln bei 15°C

aufbewahrt und öfters geschüttelt. Dann wurde filtriert und anschließend der Petroläther bei 15°C im Vakuumrotationsverdampfer vom Fett getrennt. Vergleichsweise wurden bei den am 165. Tag entnommenen Proben beide Extraktionsmethoden angewandt.

Die Untersuchungsmethodik unterschied sich im übrigen gegenüber den Vorversuchen dadurch, daß bei den Kennzahlbestimmungen noch der Nachweis des Fettverderbs mit Diphenylcarbacid durchgeführt wurde (DPC) (8). Die DPC-Probe wurde nur semiquantitativ ausgewertet und die Unterschiede in der Stärke der Farbbildung durch Zahlen angegeben.

Ferner wurde jeweils das pH der Würste bestimmt.

2. Ergebnisse

Der Wassergehalt, der im Ausgangsmaterial bei 45,1% lag, verringerte sich bei allen 6 Chargen innerhalb von 40 Tagen auf ca. 21,5%. Die Würste wurden deswegen auch bald recht hart, unter Bildung von Falten und Einziehungen. Innerhalb von 253 Tagen sank der Wassergehalt bis auf 9,1%.

Der Fettgehalt betrug in der Ausgangsmasse 37,8%; er änderte sich ungefähr im gleichen Verhältnis wie der Wassergehalt, also anfangs ziemlich schnell, später langsamer und stieg bis zur letzten Untersuchung auf 57,9%.

Umrötung und Farbhaltung: Nach der Entnahme aus der Reifungsanlage wiesen alle 6 Chargen im gesamten Anschnitt ansprechende rote Farbe auf, die Umrötung war also abgeschlossen. Bei den Gruppen IV, V und VI blieb diese Farbe während der ganzen Untersuchungszeit fast unverändert erhalten. Bei der Charge II war die Farbe des Fleisches am 230. Tag dunkelbraun und bei den Würsten der Gruppen I und III erst vom 253. Tag nach der Herstellung, ohne daß Veränderungen im Gehalt an Gesamt- und Nitrosomyochromogen erkennbar waren. Erstmals am 112. Tag trat ein dunkelbrauner Trokkenrand von ungefähr 2 mm Stärke auf, der sich jedoch im weiteren Verlauf der Lagerung nicht mehr vergrößerte. Von dieser Zeit an war bei allen Chargen eine Rotverfärbung des Specks im Kern feststellbar.

Bindung und Schnittfestigkeit waren anfangs bei allen Chargen gleich gut. Nach 112 Tagen mußten aus Gruppe I und II, nach 165 Tagen auch aus Gruppe " je eine Wurst wegen Spaltenbildung entfernt werden. Um die

Hohlräume war dabei das Fett gelb verfärbt und roch stark ranzig. Die Peroxydzahlen lagen jeweils über 100. Bei den späteren Untersuchungen wiesen die Würste der Chargen I, II und III unterschiedlich starke Porenbildung auf, die zum Ende der Lagerung hin immer deutlicher wurde. Die Gruppen IV, V und VI zeigten nie Spalten oder Hohlräume.

Nach Abschluß der elftägigen Reifung war das Aroma aller Würste ansprechend, der Geruch frisch und rauchig. Diese Qualitätsmerkmale verbesserten sich noch bis zur Prüfung am 71. Tag nach der Herstellung; mit zunehmendem Salz- und Fettgehalt erlitten Geschmack und Geruch geringe Einbußen. Bei dem Versuch am 209. Tag wies die Charge II kratzenden Beigeschmack auf, Charge III zeigte gelblich verfärbtes Fett sowie tranigen Geschmack und Geruch. Am 230. Tag hatten sich der unangenehme Geruch und Geschmack dieser beiden Gruppen noch verstärkt. Am 253. Tag war bei Charge I schwach traniger Geruch und unangenehm kratzender Geschmack vorhanden; Charge II war geringgradig ranzig geworden; Gruppe III wies gelben und glasigen Speck auf; Geschmack und Geruch waren tranig und muffig; bei den Chargen IV, V und VI war noch keine Qualitätsminderung eingetreten.

Die pH-Werte lagen in der Ausgangsmasse bei 6,0. Nach der elftägigen Reifung wiesen die Würste pH-Werte von 5,2 bis 5,3 auf, die während der Lagerung allmählich auf 5,9 bis 6,0 anstiegen.

Die Jodzahlen betrugen im Ausgangsmaterial 51,8 bis 52,2. Sie veränderten sich während der gesamten Untersuchungszeit fast gar nicht. Nur bei der Charge mit Keimzusatz (II) fiel die JZ vom 230. bis zum 253. Tag, also während Ranzigkeit eintrat, von 51,8 auf 49,0.

TABELLE 5

Peroxydzahlen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit

Versuchs- reihe	0	11	17	Lagerungszeit in Tagen				209	230	253
				40	71	112	165			
I	0,65	0,80	0,80	0,70	1,20	1,6	1,4	2,5	3,5	5,7
II	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	1,4	2,2	4,9	7,4	12,3
III	0,68	0,70	0,75	0,7	1,2	1,2	1,2	2,2	3,4	5,2
IV	0,65	0,7	0,7	0,6	1,0	0,75	0,6	0,8	1,1	1,6
V	0,7	0,75	0,7	0,5	0,5	0,4	0,45	0,4	0,5	0,5
VI	0,63	0,65	0,65	0,75	0,80	0,65	0,5	1,0	1,4	1,8

In Tab. 5 sind die POZZ der einzelnen Wurstgruppen im Laufe der Lagerung zu erkennen. Ab 40. Tag zeigen die entsprechenden Werte beginnende Divergenz. Relativ hoch ist die POZ bei den mit Keimzusatz hergestellten Würsten (II); die mit α -Tocopherol hergestellte Charge (III) zeigt keine günstigeren POZZ als die Kontrollen (I). Die übrigen mit Antioxydantien hergestellten Würste lassen auch noch nach 253 Tagen keine nennenswerte Zunahme der POZ erkennen.

TABELLE 6

Ergebnisse des TBS-Testes in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Extinktionen)

Versuchs- reihe	0	11	17	40	71	112	165	209	230	253
I	0,015	0,015	0,015	0,018	0,025	0,030	0,045	0,065	0,072	0,154
II	0,016	0,013	0,015	0,015	0,025	0,029	0,050	0,078	0,178	0,474
III	0,012	0,015	0,020	0,020	0,025	0,026	0,042	0,060	0,070	0,161
IV	0,015	0,010	0,012	0,015	0,020	0,020	0,020	0,030	0,044	0,046
V	0,012	0,013	0,015	0,010	0,010	0,015	0,018	0,020	0,030	0,033
VI	0,020	0,016	0,015	0,015	0,018	0,022	0,030	0,035	0,044	0,055

In Tab. 6 sind die TBS-Extinktionen wiedergegeben. Die Extinktionswerte divergieren etwas früher als die POZ. Ein deutlicher Anstieg erfolgt dagegen erst ab dem 165. Tag und zwar in der gleichen Reihenfolge wie bei der POZ.

TABELLE

Säurezahlen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
Freie Fettsäuren (berechnet als Ölsäure) in % des Fettes.

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen									
	0	11	17	40	71	112	165	209	230	253
I	0,75	4,18	4,3	5,3	6,9	8,4	9,2	10,7	11,0	11,6
II	0,73	4,65	4,70	5,65	7,2	8,8	10,0	11,6	12,8	13,2
III	0,85	4,15	4,3	5,2	6,2	7,3	9,3	10,2	10,6	11,3
IV	0,75	4,1	4,4	5,25	6,9	7,8	9,2	10,4	10,9	11,1
V	0,8	4,2	4,2	5,15	6,6	7,6	9,3	10,0	10,3	10,7
VI	0,8	4,15	4,3	5,2	6,6	7,9	9,1	10,3	10,9	11,2

In Tab. ~ sind die Säurezahlen zusammengefaßt. Bis zum 11. Tag erfolgt ein starker Anstieg der SZ; von diesem Zeitpunkt an ist dann im wesentlichen eine lineare Zunahme zu beobachten. Die Charge mit Keimzusatz weist dabei immer höhere Werte als die übrigen Versuchsreihen auf, die untereinander keine konstanten Unterschiede erkennen lassen.

TABELLE 8
Ergebnisse der Diphenylcarbacidprobe (DPC) in Abhängigkeit
von der Lagerungszeit

Versuchs- reihe	Lagerungszeit in Tagen									
	0	11	17	40	71	112	165	209	230	253
I	-	-	-	-	-	1	1	2	2	3
II	-	-	-	-	-	1	1	4	4	4
III	-	-	-	-	-	-	1	2	2	2
IV	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VI	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1

Aus Tab. 8 geht hervor, daß die Würste mit Keimzusatz (II) die höchsten Werte in der DPC-Probe aufweisen. Die Kontrollgruppe (I) und die Charge mit Tocopherolzusatz lagen etwas niedriger. Die übrigen Gruppen wiesen nur sehr geringe Werte auf.

Zeichenerklärung siehe Seite 26, Tab. 4.

TABELLE 9

Aldehydgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Nachweis nach Fellenberg)

Versuchs- reihe	0	11	17	40	71	112	165	209	230	253
I	-	-	1	-	2	1	1	2	3	2
II	-	-	2	-	2	1	1	2	2	3
III	-	-	1	-	1	-	1	1	2	1
IV	-	-	1	-	1	1	1	-	2	1
V	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-
VI	-	-	1	-	1	1	1	-	1	2

Zeichenerklärung siehe Seite 26, Tab. 4.

Ähnlich der Tab. 8 sind auch die Ergebnisse in Tab. 9.

Da die Kennzahlen bei der Heißeextraktion der Fette andere Werte aufweisen können als bei der Kalteextraktion, wurden am 165. Tag nach der Herstellung zum Vergleich beide Methoden angewandt und Peroxydzahlen, Säurezahlen und Jodzahlen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

TABELLE 10

Vergleich der Fettkennzahlen bei Heiß- und Kaltextraktionen

Versuchs- reihe	Peroxydzahl		Säurezahl		Jodzahl	
	Extraktion		Extraktion		Extraktion	
	kalt	heiß	kalt	heiß	kalt	heiß
I	1,4	1,8	9,2	9,8	52,6	50,7
II	2,2	2,9	10,0	10,7	52,9	50,9
III	1,2	2,0	9,3	8,8	52,8	51,9
IV	0,6	0,9	9,2	8,9	52,4	51,9
V	0,4	0,3	9,3	9,5	52,8	52,1
VI	0,5	0,9	9,1	9,1	52,9	52,7

Aus Tab. 10 kann entnommen werden, daß zwar bei der Heißextraktion die Tendenz vorhanden ist, die POZ geringgradig zu erhöhen, die Unterschiede können jedoch als unwesentlich gewertet werden. Bei der Säurezahl sind keine Unterschiede aufgrund der Extraktionsverfahren zu erwarten. Die Tendenz zur Erniedrigung der Jodzahl bei der Heißextraktion ist deutlich; dabei streuen die Werte im Heißextraktionsverfahren wesentlich stärker als bei der Kaltextraktion.

Die 17 Tage nach der Herstellung von jeder Charge mit UV-Licht bestrahlten zwei Würste unterschieden sich hinsichtlich ihrer Fettkennzahlen nicht von den unbestrahlten Proben. Nur der Aldehydnachweis nach Fellenberg war bei allen Chargen sowohl unmittelbar nach der Bestrahlung als auch bei der Untersuchung 54 Tage später durchwegs positiv.

III. Modellversuch

Da bei Abschluß des Hauptversuchs zwar eine Aussage über die Haltbarkeit der einzelnen Chargen möglich war, aber hinsichtlich der Fettveränderung noch kein abschließender Befund vorlag, wurde das Fett der letzten Untersuchungsreihe für sich weiter verfolgt. Das am 253. Tage nach der Herstellung extrahierte Fett wurde bei Zimmertemperatur, Tageslicht und freiem Luftzutritt in Rundkolben aufbewahrt. Die Fettproben wurden in kurzen Abständen organoleptisch und durch Bestimmung der POZ und TbS-Extinktionen auch chemisch untersucht. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Organoleptische Untersuchung

Am Tag der Extraktion waren am Fett folgende organoleptisch wahrnehmbaren Veränderungen festzustellen: Die Kontrolle (I) wies ganz schwach tranigen, kratzenden Geschmack auf; die Charge mit Keimzusatz (II) schmeckte und roch etwas tranig und ranzig; das Fett der tocopherolhaltigen Wurst (III) war gelb und schmeckte etwas muffig und tranig; die Fette aus den Chargen mit den übrigen Antioxydantien (IV, V und VI) hatten frischen und rauchigen Geschmack und Geruch.

Zwei Tage nach der Extraktion zeigte das Fett von I und III ganz schwach ranzigen Geruch und Geschmack, von II zunehmende Ranzigkeit, von IV, V und VI noch keine Veränderung.

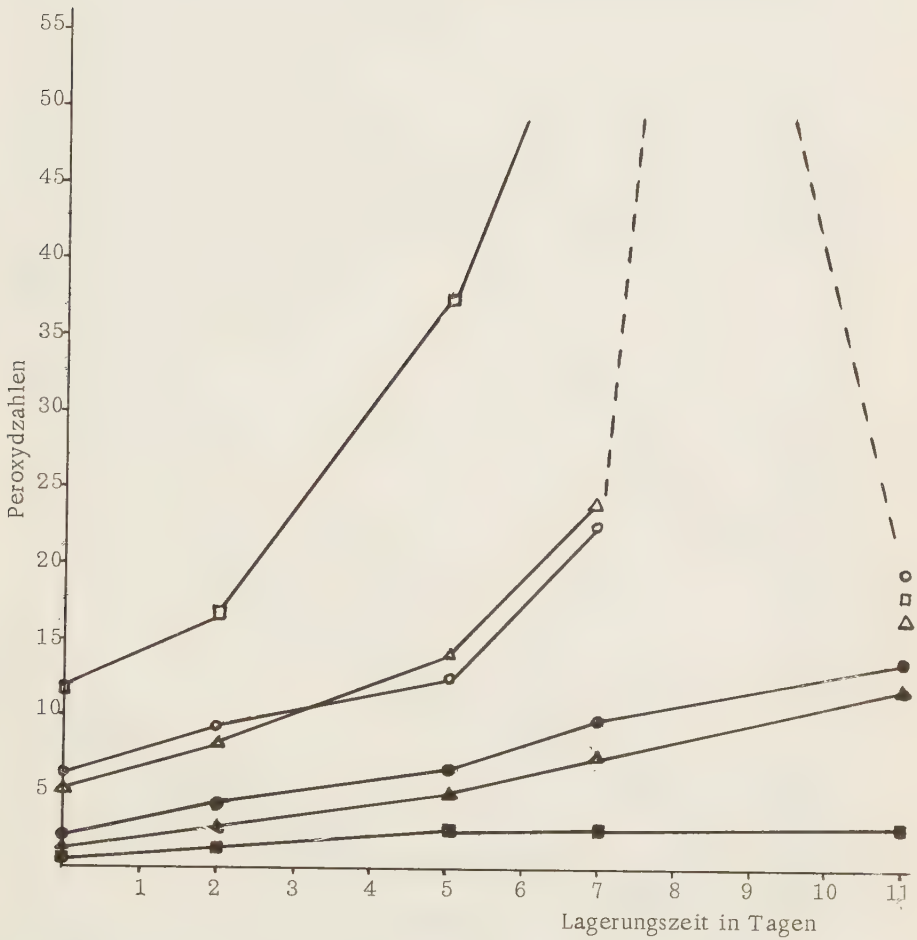
Fünf Tage nach der Extraktion war das Fett von I und III leicht ranzig, von II deutlich ranzig, während das Fett der Chargen IV, V und VI immer noch frisch und genießbar war.

Sieben Tage nach der Extraktion war das Fett von I und III deutlich ranzig, von II stark ranzig, während das Fett von IV, V und VI unverändert war.

Bei der Untersuchung elf Tage nach der Extraktion wies das Fett der Chargen I, II und III sehr starke Ranzigkeit auf. Erst jetzt konnte auch bei dem Fett aus den Gruppen IV und VI beginnende Ranzigkeit ermittelt werden. Das Fett aus der Versuchsreihe V wies immer noch frischen und angenehmen Geruch und Geschmack auf.

Abbildung 1

Peroxydzahl im extrahierten Fett in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

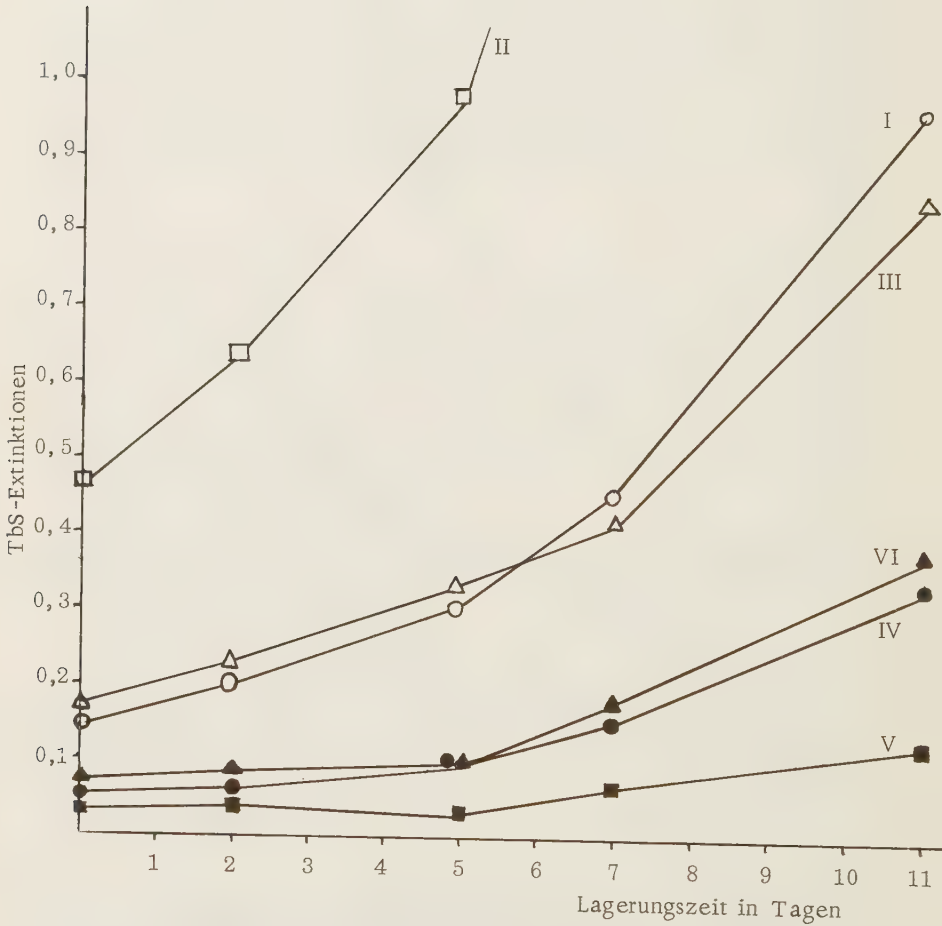


Zeichenerklärung:

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| ○ Fett der Charge I | (Kontrolle) |
| □ Fett der Charge II | (Keime) |
| △ Fett der Charge III | (α -Tocopherol) |
| ● Fett der Charge IV | (NDGA) |
| ■ Fett der Charge V | (BHA) |
| ▲ Fett der Charge VI | (Propylgallat) |

Abbildung 2

Werte des Thiobarbitursäure-Testes (Extinktionen) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer



Zeichenerklärung siehe Seite 37, Abb. 1

Aus den Abbildungen 1 und 2 kann entnommen werden, daß die Antioxydantien BHA (V), Propylgallat (VI) und NDGA (IV) die Ranzigkeit auch bei der Lagerung der extrahierten Fette stark zurückdrängen, am deutlichsten die BHA. α -Tocopherol (III) beeinflußt die Zunahme der POZ und TbS-Extinktionen nicht, sie ist ebenso stark wie beim Fett der zusatzfreien Kontrollwurst (I). Am stärksten steigen die Werte bei dem Fett der mit Keimzusatz hergestellten Würste (II) an. Bei den drei zuletzt genannten Gruppen erreichte die POZ das Maximum und fiel dann erheblich ab. Vermutlich wird das Maximum zwischen dem 7. und 11. Tag der Fettlagerung erreicht, wie dies in der Abb. 1 angedeutet ist. Auch als die POZ schon abfiel, stiegen die TbS-Werte weiter an; sie erreichten das Maximum innerhalb der Versuchszeit nicht.

D. DISKUSSION

Mit den durchgeführten Untersuchungen sollte geprüft werden, welche anti-oxydativ wirkenden Zusätze zur Erzielung eines möglichst stabilen Fettanteils in Rohwürsten angewandt werden können. Gleichzeitig sollten die am Fett ablaufenden Prozesse studiert werden. Hinsichtlich einer Prüfung der Haltbarkeit generell muß eingeschränkt werden, daß zwar der Fettverderb sehr entscheidend für die Genußtauglichkeit der Rohwürste ist, daß aber auch andere Vorgänge, wie Abbau N-haltiger Verbindungen zu berücksichtigen sind.

Aus dem Vergleich des Vorversuchs mit dem Hauptversuch wird die Rolle der Lagerungsbedingungen besonders deutlich. Nach der Reifung wurden die Würste des Hauptversuchs bei 15°C und 75% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, im Vorversuch bei 25°C. Die Induktionsphase des Rohwurstfettes war beim Hauptversuch verhältnismäßig lang, auch wenn keine Antioxydantien zugesetzt waren. Erst nach einer Lagerung von 7 Monaten war die Peroxydzahl größer als 2,0 und stieg dann ziemlich rasch weiter, um Werte über 5,0 zu erreichen; dabei trat ranziger Geruch und Geschmack auf. Erst jetzt begannen die Werte des TbS-Testes deutlich anzusteigen. Unter den weniger günstigen Lagerbedingungen des Vorversuchs erreichte die POZ schon innerhalb von 4 Monaten Werte von 10,0 bis 15,0. Trotz dieser hohen Peroxydzahl waren noch keine organoleptischen Abweichungen festzustellen und auch die TbS-Werte nahmen noch nicht deutlich zu. Durch diese Ergebnisse wird bestätigt, daß die Peroxyde nicht für die organoleptischen Fehler bei der Ranzigkeit verantwortlich sind, und daß am Anfang der Fettoxydation die Peroxyde nur sehr langsam in ihre Abbauprodukte, die Aldehyde und die Ketone zerfallen. Daher war auch die Intensität des TbS-Testes als Nachweis für Aldehyde nur gering und es trat kein ranziger Geruch und Geschmack auf. Man kann daraus entnehmen, daß höhere Lagertemperaturen anscheinend stärkere Peroxydbildung induzieren, ohne aber den Peroxydzerfall zu beeinflussen.

Auffällig war, daß bei den mit α -Tocopherol hergestellten Würsten schon bei einer POZ von 2,2 ranziger Geschmack und Gelbfärbung des Fettes auftraten. Die Ursache dafür ist demnach nicht in der Fettoxydation, sondern wahrscheinlich in dem α -Tocopherolzusatz zu suchen. Auf ähnliche Erscheinungen wurde im Schrifttum bereits hingewiesen (6, 53).

Der Aldehydnachweis nach Fellenberg erwies sich als unzuverlässig, da oft schon positive Reaktionen eintraten - im Vorversuch früher und stärker als

im Hauptversuch - als noch kein Ansteigen der POZ zu erkennen war. Später, als auch die TbS-Extinktionen deutlich zunahmen, verstärkte sich ungefähr im gleichen Maße die Intensität der Farbe beim Aldehydnachweis nach Fellenberg, so daß auch er unter Einschränkungen zur Ranzigkeitsbestimmung herangezogen werden kann.

Der Ranzigkeitsnachweis mit Diphenylcarbacid (DPC) fiel gelegentlich schon positiv aus, als noch keinerlei organoleptische Abweichungen auf eine beginnende Ranzigkeit hinwiesen. Mit voranschreitender Fettoxydation nahm die Intensität der Farbe bei diesem Test merklich zu und lief etwa parallel zu den TbS-Extinktionswerten.

Die Säurezahlen stiegen bei allen Würsten während der Reifung bis zum 11. bzw. 14. Tag steil an, um dann linear nur noch schwach anzusteigen. Im Vorversuch ergaben sich, vermutlich aufgrund der verstärkten Tätigkeit von Gewebs- und Bakterienlipasen bei den höheren Lagerungstemperaturen, höhere Werte für die freien Fettsäuren. Innerhalb der Versuchsreihen waren die Säurezahlen bei den mit Keimzusatz hergestellten Würsten am größten. Unter den übrigen Chargen bestanden keine deutlichen Differenzen. Auch beim Vorversuch war die SZ bei den mit Keimzusatz hergestellten Würsten am höchsten. Der grundlegende Unterschied ergab sich jedoch in der Fettoxydation. Während aus dem Vorversuch sogar eine ranzigkeitshemmende Wirkung abgeleitet werden konnte, muß im Hauptversuch sogar ein starker prooxydativer Effekt der zugesetzten Keime angenommen werden. Eine Erklärung für diese Unterschiede kann nicht gegeben werden; vielleicht müssen die Temperaturunterschiede in Erwägung gezogen werden. Keime können sowohl anti- als auch prooxydativ wirken. Bei Pökelfleisch und Rohwürsten sind oxydationshemmende Wirkungen von Keimen, darunter auch Mikrokokken und Hefen, beschrieben worden (94). Bei den übrigen Würsten waren keine Beziehungen zwischen Säuregehalt und Oxydationsprodukten zu erkennen.

Die Ermittlung der Jodzahl eignete sich zur Feststellung einer beginnenden oxydativen Fettzersetzung nicht. Die JZ veränderte sich lange Zeit überhaupt nicht; ein Absinken war erst zu verzeichnen, als schon organoleptisch erkennbare Ranzigkeit eingetreten war.

Aufgrund der angewandten Untersuchungsverfahren zur Prüfung der Fettoxydation und aufgrund der organoleptischen Untersuchung läßt sich feststellen, daß keine Einzelmethode geeignet ist, einen objektiven Nachweis der Fett-

ranzigkeit zu führen. Für objektive Nachweise der Ranzigkeit in Rohwürsten kann nach dieser Arbeit nur eine gleichzeitige Anwendung und Beurteilung von mindestens drei Methoden empfohlen werden; diese sind Peroxydzahl, Thiobarbitursäurezahl und Diphenylcarbacidprobe. Mit diesen drei Proben ist man in der Lage, über den Zustand des Rohwurstfettes hinsichtlich der Autoxydation eine Aussage zu machen.

Von den angewandten Zusätzen waren α -Tocopherol und im Hauptversuch auch die Keime nicht geeignet, den Eintritt der Ranzigkeit zu verzögern. (Im Vorversuch entsprachen die Fettkennzahlen der mit Keimzusatz hergestellten Würste etwa der NDGA-Charge.)

Die Nordihydroguajarsäure und Propylgallat erwiesen sich als wirksame Antioxydantien für Rohwürste. Ihr oxydationshemmender Effekt ist etwa gleich groß. Das leichte Ansteigen der POZ und der TbS-Werte bei diesen Chargen während der letzten Versuche ließ jedoch vermuten, daß die Induktionsperiode der Fette dem Ende zugeht. Auch der positive Ausfall der DPC-Probe war ein Zeichen für den baldigen Eintritt der Ranzigkeit. Der Modellversuch, in dem das Fett dieser Gruppen nach 11 Tagen ranzig wurde, bestätigte dies, soweit er überhaupt als Beweis herangezogen werden kann.

Das wirksamste Antioxydans war in diesen Untersuchungen OxyneX 4713 (Butyloxyanisol mit Synergisten). Im gesamten Verlauf der Lagerung erhöhten sich in den Rohwürsten, die mit diesem Präparat versetzt waren, die POZ und die TbS-Extinktion fast gar nicht. Der Aldehydnachweis nach Fellenberg und die DPC-Probe waren stets negativ. Das im letzten Versuch extrahierte Fett war auch noch nach 11 Tagen vollkommen frisch und genüßtauglich. Daraus könnte geschlossen werden, daß das BHA, zumindest in der Form von OxyneX 4713 angewendet, das Mittel der Wahl darstellt. Die allgemeine Anwendung dieses Präparates ist jedoch nach der gegenwärtigen Lebensmittelrechtsslage nicht möglich. Eigentlich besteht für die normale Produktion - nachdem doch überwiegend schnell gereifte und schnell umzusetzende Rohwürste hergestellt werden - kein Bedarf. Dagegen ist die Anwendung dort zu empfehlen, wo die Würste für Bevorratungszwecke hergestellt werden.

Bei allen Chargen begann der Speck, im Hauptversuch nach ca. 100 Tagen, im Vorversuch schon nach 60 Tagen, sich rot zu färben. Rotverfärbungen des Specks treten nach TERPLAN (94) insbesondere in schnell gereiften und

bei hohen Temperaturen gelagerten Würsten auf. Bei diesem Vorgang soll aus den Muskelfarbstoffverbindungen der Proteinanteil abgespalten werden, was anscheinend durch schnelle Reifung und die damit verbundene rasche und starke Säuerung gefördert wird. Das Ferroprotoporphyrin löst sich dann im Fettanteil. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die durch mikrobielle Lipolyse entstandenen Fettsäuren das Übertreten von Farbstoff in den Speck fördern. Diese Theorie wird in gewissem Umfang durch die Unterschiede zwischen Haupt- und Vorversuch bekräftigt.

Schließlich soll noch eine Beobachtung im Hinblick auf die Fettoxydation erwähnt werden: Die warm gelagerten Würste des Vorversuchs wurden alle schnell porös und wiesen kleinere Hohlräume auf, was wohl in erster Linie auf eine vermehrte Keimtätigkeit bei den höheren Lagerungstemperaturen zurückzuführen ist. Auffällig war, daß im Hauptversuch Spalten und Hohlräume nur bei den Chargen I, II und III auftraten, also bei den Würsten, die am ehesten zur Ranzigkeit neigten. Die Frage nach den Kausalzusammenhängen muß hier allerdings offen bleiben.

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. Verschiedene Antioxydantien - α -Tocopherol mit Synergisten, Nordihydroguajaretsäure (NDGA), Butylhydroxyanisol (BHA) mit Synergisten, Propylgallat - und zugesetzte Mikrokokken und Hefen wurden auf ihre ranzigkeitshemmende Wirkung in Rohwürsten geprüft.
2. Organoleptisch und mit Hilfe objektiver Ranzigkeitsnachweise - Peroxydzahl, Thiobarbitursäurezahl, Säurezahl, Fellenberg-Probe, Diphenylcarbacidprobe und Jodzahl - wurde die Zunahme der oxydativen Fettveränderungen bis zu einem Zeitraum von 253 Tagen kontrolliert.
3. Die gleichzeitige Bestimmung und Beurteilung von POZ, TbS und DPC-Probe erwiesen sich als notwendig zum Nachweis der Ranzigkeit in Rohwürsten. Die Ergebnisse stimmen mit denen der organoleptischen Prüfung gut überein.
4. BHA mit Synergisten wurde als das Antioxydans mit dem größten ranzigkeitshemmenden Effekt ermittelt. Ebenfalls gut brauchbar, wenn auch etwas weniger wirkungsvoll, waren NDGA und Propylgallat. Diese drei Antioxydantien hatten keinen negativen Einfluß auf den Genußwert der Rohwürste. Eine Anwendung kann dort empfohlen werden, wo für Vorratszwecke lange haltbare Rohwürste erforderlich sind.
5. α -Tocopherol mit Synergisten erwies sich zur Stabilisierung von Rohwürsten als unbrauchbar, denn abgesehen davon, daß es nicht in der Lage war, die Ranzigkeit zu hemmen, beeinflusste es den Genußwert der Würste nachteilig.
6. Durch den Zusatz der Keime wurde das Auftreten der oxydativen Fetteranzigkeit im Hauptversuch gefördert. Im Vorversuch, unter anderen Bedingungen, war dagegen die oxydationshemmende Wirkung der Keime ebenso stark wie die von NDGA.

Bitte Berichtigung auf der Umschlagseite berücksichtigen.

F. LITERATURVERZEICHNIS

1. Abramson, H.: The oxidation of unsaturated fatty acids
normal and scorbutic guinea pigs.
J. Biol. Chem. 178 (1949), 179;
2. Baldenius, S.: Untersuchungen über den Einfluß von Tem-
peratur und Kochsalz auf den Bakterienge-
halt der Rohwurst.
Vet. med. Diss. Gießen 1954;
3. Baltes, J.: Über die Bildung freier Radikale aus phe-
nolischen Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 56 (1954),
984;
4. Banks, A.: A method for studying the effect of
antioxidants on the oxidation of aqueous
suspensions of unsaturated fatty acids.
J. Soc. Chem. Ind. 63 (1944), 8;
5. Barron, E.S.G. und Studies on biological oxidations:
C. M. Lyman: X. Oxidation of unsaturated fatty acids
with blood hemin and hemochromogens
as catalysts.
J. Biol. Chem. 123 (1938), 229;
6. Bauer, O.: Die Haltbarmachung der Fette durch Anti-
oxydantien.
Dt. Lebensmitt. Rdsch. 50 (1954), 261;
7. Bauernfeind, J.C.: The use of ascorbic acid in processing foods.
Adv. in Food Res. 4 (1953), 359;
8. Beythien, A. und Laboratoriumsbuch für den Lebensmittel-
W. Diemair: chemiker.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden
und Leipzig, 1957;

9. Bianchi, E.: Sul contenuto in istamina ed istidina di salami del commercio tipo felino "S" ed "S.B.". Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. 33 (1957), 1702;
10. Bömer, A. und J. Großfeld: Allgemeine Untersuchungsmethoden für Speisefette. Handbuch der Lebensmittelchemie. Verlag von Julius Springer, Berlin. Band 4 (1939), 1;
11. Brady, D.E., F.H. Smith und L.N. Tucker: Control of rancidity in soybean fed pork. J. Animal Science 5 (1946), 358;
12. Brown, W.D. und A.L. Tappel: Pigment-antioxidant relationships to meat-color stability. Proceedings of the Tenth Research Conference, American Meat Institute Foundation, University of Chicago, March 27 - 28, 1958, S. 81;
13. Castell, C.H. und E.H. Garrard: "Oxidase reaction" of bacteria on relation to dairy products. Food Res. 5 (1940), 215;
14. Césari, E.P. und A. Guilliermond: Les levures des saucissons. Ann. Inst. Pasteur 34 (1920), 229;
15. Chang, I. und B.M. Watts: Antioxidants in the hemoglobin catalyzed oxidation of unsaturated fats. Food Technol. 3 (1949), 332;
16. Chang, I. und B.M. Watts: Some effects of salt and moisture on rancidity in fats. Food Res. 15 (1950), 1;
17. Chang, I. und B.M. Watts: The fatty acid content of meat and poultry before and after cooking. J. Am. Oil Chemists' Soc. 29 (1952), 334;

18. Chipault, J.R.,
G.R. Mizuno und
W.O. Lundberg: Antioxidant properties of spices in oil-in-water emulsions. Food Res. 20 (1955), 443;
19. Chipault, J.R.,
G.R. Mizuno und
W.O. Lundberg: The antioxidant properties of spices in foods. Food Technol. 10 (1956), 209;
20. Coleman, H.M.: The mechanism of meat-pigment oxidation. The effect of solutes on the hemoglobin-oxygen equilibrium. Food Res. 16 (1951), 222;
21. Coretti, K.: Veränderung des Keimgehaltes während der Reifung von Rohwurst. Fleischwirtschaft 8 (1956), 197;
22. Coretti, K.: Rohwurstfehlfabrikate durch Lactobazillen. Fleischwirtschaft 10 (1958), 218;
23. Deibel, R.H.,
C.F. Niven und
G.D. Wilson: Microbiology of meat curing. III. Some microbiological and related technological aspects in the manufacture of fermented sausages. Appl. Microbiol. 9 (1961), 156;
24. DuBois, C.W. und
D.K. Tressler: Seasonings, their effect on maintainance of quality in storage of frozen ground pork and beef. Proc. Ind. Food Technol. 1943, S. 202;
25. Entel, H.J.: Weitere Untersuchungen über das Vorkommen von Blastomyceten in Rohwürsten. Berl. Münch. Tierärztl. Wschr. 69 (1956), 400;
26. Erdman, A.M. und
B.M. Watts: Effect of storage conditions on loss of color and free sulphydryl groups in cured meat. Food Technol. 11 (1957), 183;

27. Erikson, B.: Studies on the microbial flora in Swedish dry sausages.
6. Tagung Europ. Fleischforscher in Utrecht
29. 8. - 3. 9. 1960;
28. Fishberg, E.H.: Excretion of benzoquinoneacetic acid in hypovitaminosis C.
J. Biol. Chem. 172 (1948), 155;
29. Gaddis, A.M.: Effect of pure salt on the oxidation of bacon in freezer storage.
Food Technol. 6 (1952), 294;
30. Golumbic, C. und H.A. Mattill: Antioxidants and the autoxidation of fats.
XIII. The antioxigenic action of ascorbic acid in association with tocopherols, hydrochinones and related compounds.
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 1279;
31. Grau, R.: Die biochemischen Vorgänge während der Fleischreifung.
VI. Symposium sur les Matières Etrangères dans les Aliments.
Madrid, Octobre 1960;
32. Haag, F.E.: Die Zersetzung der Fette durch Bakterien.
Arch. Hyg. 100 (1928), 271;
33. Haurowitz, F.: Chemistry and biology of proteins.
Academic Press, New York 1950;
34. Haurowitz, F. und P. Schwerin: Häminkatalasen im Grenzflächenfilm zwischen Wasser- und Ölphase.
Enzymologia 9 (1941), 193;
35. Haurowitz, F., P. Schwerin und M.M. Yenson: Destruction of hemin and hemoglobin by the action of unsaturated fatty acids and oxygen.
J. Biol. Chem. 140 (1941), 353;

36. Hills, G.L. und J. Conochie:
The mechanism of the oxidant effects of commercial salt and water in butter fat. J. Sci. Ind. Res. (Australia) 19 (1946), 1;
37. Hornsey, H.C.:
The color of cooked cured meat. I. Estimation of the nitric oxide-haem pigments. J. Sci. Food Agric. 7 (1956), 534;
38. Hove, E.L. und P.L. Harris:
Note on the linoleic acid and tocopherol relationship in fats and oils. J. Am. Oil Chemists' Soc. 28 (1951), 405;
39. Jensen, L.B.:
Microbiology of meats.
The Garrard Press, Champaign, Illinois. 2. Aufl., 1945;
40. Jensen, L.B.:
Microbiology of meats.
The Garrard Press Publishers, Champaign, Illinois. 3. Aufl., 1954;
41. Jensen, L.B. und D.P. Grettie:
Action of microorganisms on fat. Food Res. 2 (1937), 97;
42. Kampschmidt, R.F.:
Effect of wave length of light on discoloration of cured meats. J. Agric. Food Chem. 3 (1955), 510;
43. Karpati, G.:
Einige Fragen über die Reifung der mittels Salzung und Trocknung konservierten Wurstwaren.
Bericht Nr. 32 der 7. Tagung Europäischer Fleischforscher, Warschau, Sept. 1961;
44. Kaufmann, H.P.:
Analyse der Fette und Fettprodukte.
I. Allgemeiner Teil.
Verlag J. Springer, Berlin, Hamburg und Göttingen, 1958;

45. Körmendy, L. und
G. Gantner: Über freie Aminosäuren bei der Rohwurst-
reifung.
Fleischwirtschaft 14 (1962), 774;
46. Komarowa, W.: Die Lagerung von Speck bei niedrigen Tem-
peraturen.
Fleischind. (russ.) 2 (1955), 16;
47. Kotter, L. und
O. Prändl: Physikalisch-chemische Vorgänge bei der
Fabrikation schnittfester Rohwürste.
Fleischwirtschaft 10 (1958), 26;
48. Kotter, L.,
G. Terplan und
C. Gervasini: Selektive Zugabe der Rohwurstingredienzien.
Referat, gehalten auf der 5. Tagung Euro-
päischer Fleischforscher, 7. - 11. 9. 1959 in
Paris;
49. Kurko, V.: Oxydationshemmende Eigenschaften der Räu-
cherkomponenten im Rauch.
Fleischind. (russ.) 30 (1959), 3, S. 19;
50. Lea, C.H.: Chemical changes in the fat of bacon during
storage.
Report of the Food Investigation Board, 1932,
S. 103;
51. Lea, C.H.: Influence of tissue oxidases on rancidity.
Oxidation of the fat of bacon.
J. Soc. Chem. Ind. 56 (1937), 376 T.;
52. Lea, C.H.: Rancidity in edible fats.
Chemical Publishing Co., New York 1939;
53. Lea, C.H.: Experiments with antioxidants in dried pork.
J. Soc. Chem. Ind. 63 (1944), 55;
54. Lea, C.H.: The determination of the peroxide values of
edible fats and oils; the iodometric method.
J. Soc. Chem. Ind. 65 (1946), 286;

55. Lehmann, B.T. und
B.M. Watts: Antioxidants in aqueous fat systems.
J. Am. Oil Chemists' Soc. 28 (1951), 475;
56. Lerche, M.: Mikrobiotische Vorgänge bei der Rohwurst-
reifung.
Fleischwirtschaft 8 (1956), 752;
57. Lerche, M.: Mikroben in der Rohwurst.
Berl. Münch. Tierärztl. Wschr. 69 (1956),
91;
58. Lew, Y.T. und
A.L. Tappel: Antioxidant and synergist inhibition of
haematin-catalyzed oxidative fat rancidity.
Food Technol. 10 (1956), 285;
59. Locker, R.H.: Proteolysis in the storage of beef.
J. Sci. Food Agric. 11 (1960), 520;
60. Lugg, J.W.H.: Note on the effects of nitrate and nitrite
upon ascorbic acid in acid solutions.
Med. J. Malaya 5 (2) (1950), 140;
61. Mahon, J.H. und
R.A. Chapman: The relative rates of destruction of
propyl gallate and butylated hydroxyanisole
in oxidizing lard.
J. Am. Oil Chemists' Soc. 30 (1953), 34;
62. Maillat, J. und
M. Henry: Etude de quelques produits de la protéo-
lyse et de la lipolyse dans le saucisson cru.
VI^e Symposium sur les Matières Etrangères
dans les Aliments, Madrid, Octobre 1960;
63. Marazza, V. und
G. Serini: La congelazione rapida come mezzo di
conservazione protratta e di risanamento
del salame crudo.
Archivio Veterinario Italiano 9 (1958), 523;
64. Marcuse, R.: Antioxidative effects of amino-acids.
Nature, 186 (1960), 886;

65. Mukherjee, S.: Studies on degradation of fats by micro-organisms.
J. Arch. Biochem. Biophys. 33 (1951), 364;
66. Netschajew, M.: Der Verderb tierischer Fette durch Oxydation.
Fleischind. (russ.) 3 (1956), 46;
67. Niinivaara, F.P.: Über den Einfluß von Bakterienkulturen auf
die Reifung und Umrötung der Rohwurst.
Acta Agralia Fennica 85, 1955
68. Niinivaara, F.P.: Die Bedeutung des Kochsalzes für die Herstel-
lung von Roh- und Brühwurst.
Fleischwirtschaft 6 (1954), 357;
69. Niinivaara, F.P. und M.S. Pohja: Über die Reifung der Rohwurst. I. Die Verän-
derung der Bakterienflora während der Reifung.
Z. Lebensmitt.-Unters. 104 (1956), 413;
70. Niinivaara, F.P. und M.S. Pohja: Erfahrungen bei der Herstellung von Rohwurst
mit Bakterienkulturen.
Fleischwirtschaft 9 (1957), 789;
71. Niinivaara, F.P., M.S. Pohja und S.E. Komulainen: Über die chemischen Veränderungen in der Roh-
wurst während der Reifung.
Bericht Nr. 31 der 7. Tagung Europäischer
Fleischforscher, Warschau, Sept. 1961;
72. Niven, C.F.: Sausage discolorations of bacterial origin.
American Meat Institute Foundation,
Bulletin No. 13, December 1951;
73. Niven, C.F., R.H. Deibel und G.D. Wilson: The use of pure culture starters in the
manufacture of summer sausage.
American Meat Institute Annual Meeting 1955;
74. Palmer, A.Z., D.E. Brady, H.D. Naumann und L.N. Tucker: Deterioration in frozen pork as related to fat
composition and storage treatments.
Food Technol. 7 (1953), 90;

75. Pezacki, W. und Z. Duda: Die Veränderungen von organischen Stickstoffverbindungen in der Rohwurst. Bericht Nr. 35 der 7. Tagung Europäischer Fleischforscher, Warschau, Sept. 1961;
76. Pohja, M.S. und F.P. Niinivaara: Die Bedeutung einiger stark proteolytischer, zur Gattung *Bazillus* gehöriger Stämme, bei der Reifung der Rohwurst. Fleischwirtschaft 12 (1960), 834;
77. Raeithel, H.: Fettverderb und Antioxydantien. Fette und Seifen 57 (1955), 799;
78. Reiser, R.: Peroxidizing and carotene bleaching substances in bacon adipose tissue. J. Am. Oil Chemists' Soc. 26 (1949), 116;
79. Robinson, H.M.: A study of the stabilization of fats incorporated in candy. Food Technol. 5 (1951), 20;
80. Robinson, M.E.: Haemoglobin and methaemoglobin as oxidative catalysts. Biochem. J. 18 (1924), 255;
81. Scarborough, D.A. und B.M. Watts: The prooxidant effect of ascorbic acid and cysteine in aqueous fat systems. Food Technol. 3 (1949), 152;
82. Schmidt, H.: Die Thiobarbitursäurezahl als ein Maß für den Oxydationsgrad von Nahrungsfetten. Fette und Seifen 61 (1959), 127;
83. Sedláček, B.A.J.: Beurteilung der Walnußkerne durch objektive Ranzigkeits-Methoden. Zschr. Lebensmitt.-Unters. 107 (1958), 1;
84. Sedláček, B.A.J. und R. Rybin: Die Bestimmung des Ranzigkeitsgrades der Fette durch die kolorimetrische Methode mit Diphenylcarbacid. Fette und Seifen 61 (1959), 134;

85. Sethi, S.C. und
J.S. Aggarwal: Stabilisation of edible fats by condiments
of spices.
Nature 166 (1950), 518;
86. Shrewsbury, C.L.,
L.W. Horne,
W.Q. Braun,
R. Jordan,
O. Milligan,
C.M. Vestal und
N.E. Westkamp: Chemical, histological and palatability changes
in pork during freezing and storage in frozen
state.
Purdue Univ. Agr. Expt. Sta. Bull. No. 472,
1942;
87. Siedler, A.J. und
B.S. Schweigert: Effects of heat, nitrite level, iron salts and
reducing agents on formation of denatured
nitrosomyoglobin.
J. Agric. Food Chem. 7 (1959), 271;
88. Takács, J. und
E. Zukál: Data concerning the microbiological and
chemical changes of Gyulai-type sausages
in course of their ripening.
Bericht der 7. Tagung Europäischer Fleisch-
forscher, Warschau, Sept. 1961;
89. Tappel, A.L.: Linoleate oxidation catalyzed by hog muscle
and adipose tissue extracts.
Food Res. 17 (1952), 550;
90. Tappel, A.L.: Linoleate oxidation catalysts occuring in
animal tissue.
Food Res. 18 (1953), 104;
91. Tappel, A.L.: Oxidative fat rancidity in food products.
I. Linoleate oxidation catalyzed by hemin,
hemoglobin and cytochrome c.
Food Res. 18 (1953), 560;
92. Ten Cate, L.: De lipasen der snijworst.
Tijdschr. Diergeneesk. 85 (1960), 999;

93. Ten Cate, L.: Das Schwitzen von Rohwurst.
Fleischwirtschaft 12 (1960), 1038;
94. Terplan, G.: Biologische, chemische und physikalische
Vorgänge bei der Herstellung von gepökel-
ten und gereiften Fleischwaren.
Abhandlung zur Erlangung der Venia legendi.
Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde der
Tierärztlichen Fakultät München.
95. Thamm, H.: Bakterielle und fermentative Vorgänge bei
der Dauerwurstreifung.
Monh. Tierheilk. 14 (1959), 245;
96. Tims Younathan, M. Relationship of meat pigments to lipid
und B.M. Watts: oxidation.
Food Res. 24 (1959), 728;
97. Watts, B.M.: Polyphosphates as synergistic antioxidants.
J. Am. Oil Chemists' Soc. 27 (1950), 48;
98. Watts, B.M.: Oxidative rancidity and discoloration in
meat.
Advances Food Res. 5 (1954), 1;
99. Watts, B.M. und Antioxidant effect of liquid smokes.
M. Faulkner: Food Technol. 8 (1954), 158;
100. Watts, B.M. und Ascorbic acid and meat color.
B.T. Lehmann: Food Technol. 6 (1952), 194;
101. Watts, B.M. und The effect of ascorbic acid on the oxidation
B.T. Lehmann: of hemoglobin and the formation of nitric
oxide hemoglobin.
Food Res. 17 (1952), 100;
102. Watts, B.M. und Lipoxidase activity of hog hemoglobin
D. Peng: and muscle extract.
J. Biol. Chem. 170 (1947), 441;

103. Watts, B.M. und
D. Peng: Rancidity development in raw versus
precooked frozen pork sausage.
J. Home Economics 39 (1947), 88;
104. Watts, B.M. und
R. Wong: Some factors affecting the antioxidant
behavior of ascorbic acid with unsaturated
fats.
Arch. Biochem. 30 (1951), 110;
105. Watt, D.B.,
J.L. Hall,
D.L. Mackintosh
und G.E. Vail: Heat stability of fat peroxides.
Food Technol. 3 (1949), 206;
106. Wiesman, C.K. und
J.V. Ziemba: How to prevent rancidity in frozen pork
sausage.
Food Inds. 12 (1946), 1863;
107. Wundram, G. und
F. Schönberg: Tierärztliche Lebensmittelüberwachung.
6. Auflage. Verl. Parey, Berlin - Hamburg
1953, 78;
108. Zanzucchi, A. und
G. Delindati: Sull' influenza della flora batterica nei
processi di maturazione degli insaccati.
Industria Conserve 32 (1957), 10.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. L. Kotter für die Überlassung des Themas herzlich danken.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Privatdozenten Dr. G. Terplan für seine Hinweise und die kritische Durcharbeitung des Manuskripts.

LEBENS LAUF

Am 3. April 1936 wurde ich als Sohn des Metzgers Franz Kral und seiner Ehefrau Berta, geb. Meißl, in Altwasser (Sudetenland) geboren.

Nach 5 Jahren Volksschule in Altwasser und - nach der Vertreibung im Jahre 1946 - in Dürrenzimmern bei Nördlingen trat ich 1947 in die Oberrealschule mit Gymnasium in Nördlingen ein, wo ich 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1956/57 begann ich das Studium der Tierheilkunde an der Universität München, das ich im Juli 1961 mit der tierärztlichen Prüfung beendete.

Die Praktikantenzeit leistete ich bei den Herren Dr. Sperling und Dr. Lankes in Oettingen/Bay. ab. Am 1. März 1962 bekam ich die Bestallung als Tierarzt. Seitdem bin ich als Vertreter und Assistent in der freien Praxis tätig.

